BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDAKTEUR: P. JACOBSON.

STELLVERTRETENDER REDAKTEUR: F. SACHS.

DREIUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.
(1910)

BAND II.

BERLIN.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

KOMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASZE 11.

1910.

Sitzung vom 25. April 1910.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vizepräsident.

Der Vorsitzende teilt mit, daß am 10. April d. J. das langjährige Mitglied der Gesellschaft, Hr.

Georg Krell,

Direktor der chemischen Fabriken zu Bruchhausen und Brilon, im Alter von 64 Jahren gestorben ist. Der Verstorbene hat seine Laufbahn als Pharmazeut begonnen und wandte sich dann unter A. W. v. Hofmanns Leitung dem Studium der Chemie zu. Als Hofmanns Privatassistent war er bei den ersten Versuchen über Methylierung von Anilin beteiligt, zu deren technischer Ausarbeitung er an die Anilinfabrik in Rummelsburg engagiert wurde. Doch wurde er nach kurzer Zeit als Leiter der Holzverkohlungen der Harzer Werke in Rübeland und Zorge nach Rübeland berufen. In der Industrie der Holzverkohlung ist er dann bis zu seinem Tode tätig geblieben, von 1876 ab als Leiter der Hüstener Gewerkschaft. Ferner gründete er in Rußland die Firma Krell & Co. in Grodzisk, aus der später die Aktiengesellschaft »Vereinigte Chemische Fabriken S. T. Morossow, Krell, Ottmann hervorging. Unter den Vertretern der Holzverkohlungsindustrie stand Krell in erster Reihe. Aber auch in der anorganischen Großindustrie hatte er Erfolge zu verzeichnen. Nach ihm ist ein Verfahren zur Konzentration von Schwefelsäure in Gußeisenrohren, sowie eine dabei zur Anwendung gelangende Bleilegierung (»Krellblei«) genannt.

Die Anwesenden erheben sich zur Ehrung des Verstorbenen von ihren Sitzen.

Nachdem das Protokoll der letzten Sitzung genehmigt ist, legt der Vorsitzende folgende, der Deutschen Chemischen Gesellschaft zugegangene Einladungen vor:

Vom »Verein Deutscher Chemiker« zu seiner vom 18.—21. Mai d. J. in München stattfindenden Hauptversammlung,

von der »Internationalen Vereinigung für gewerblichen Rechtsschutz« zu ihrem vom 2.—5. Juni d. J. in Brüssel stattfindenden XIV. Kongreß.

Ferner gibt der Vorsitzende davon Kenntnis, daß sich in Breslau ein Arbeitsausschuß gebildet hat, der einen Aufruf zur Ehrung unseres verstorbenen Vorstandsmitglieds, R. Abegg, erläßt. In diesem Aufruf, welchen der Vorsitzende verliest, wird an die wissenschaftlichen Verdienste des Verstorbenen und an seine ausgezeichneten Charaktereigenschaften erinnert. Der Aufruf schließt mit den Worten:

»Wir möchten aber auch anregen, der Dankbarkeit gegen den Entschlafenen sichtbaren Ausdruck zu verleihen, und meinen damit dem Wunsche aller seiner Freunde und Kollegen zu entsprechen. Wir glauben, ihm das beste Denkmal zu setzen, wenn wir bewirken, daß der Name Abegg an der Technischen Hochschule und an der Universität Breslau fortlebt, und fordern daher zur Beteiligung an einer für diese Hochschulen bestimmten

Richard-Abegg-Stiftung

auf.

Die eingehenden Beträge sollen zur Errichtung von Stipendien für Studierende der Chemie und Hüttenkunde verwendet werden. Falls einmal später, wie es Abeggs Hoffnung gewesen ist, die Luftschiffahrt in den Lehrplan der Technischen Hochschule aufgenommen wird, so sind auch die Studierenden dieser Disziplin zu berücksichtigen. Die Einzelheiten über die Verwendung der zusammenkommenden Summe wird der unterzeichnete Arbeitsausschuß im Verein mit den beiden Hochschulen festsetzen.«

Die Beiträge werden an die Breslauer Diskontobank, Breslau I, Ring 30, unter der Bezeichnung »Abegg-Stiftung« erbeten. Der Schluß der Sammlung soll am 1. August d. J. erfolgen. Über die eingegangenen Beträge wird öffentlich quittiert werden.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Weiße, Dr. Karl, Ismaninger Str. 74 II, München (durch H. Weil und P. Landauer);

Frank, Dr. Louis, Alexanderufer 2, Berlin NW. 40 (durch I. Bloch und D. Stern);

Ludwig, Dr. A., Institutul de Higiena, Craiova (Rumänien) (durch J. F. Holtz und R. Daum);

Günther, Dr. Fritz, Badische Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen a. Rh. (durch P. Julius und V. Villiger);

Trautz, Prof. Dr. Max, Handschuhsheimer Landstr. 62, Heidelberg (durch A. Windaus und E. H. Riesenfeld);
Kaiser, H. F. G., van 't Hoff-Laboratorium, Utrecht (durch E. Cohen und H. Kruyt);
Hefti, Dr. Fritz, Altstetten bei Zürich (durch R. Willstätter und F. P. Treadwell);
Friedrichs, Oskar von, Apotheker, Karlbergsvägen 28, Stockholm (durch H. Euler und I. Bolin);
Ehlers, Curt, Anorganisches Laboratorium der Universität, Bern (durch V. Kohlschütter und F. Ephraim);
Schreier, Dr. Arthur, Fasanenstr. 42, Berlin W. 15 (durch G. Koch und P. Jacobson);
Palmén, J. F., Albertsgatan 23, } Helsingfors (durch
Hämäläinen, J. H., Physiologisches Institut, } E. Hjelt und O. Aschan).

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus.

Der Schriftführer: F. Mylius.

Mitteilungen.

188. M. Dennstedt und F. Hassler: Das Bleisuperoxyd in der Elementaranalyse.

[Mitteilung aus dem Chemischen Staatslaboratorium in Hamburg.]

(Eingegangen am 13. April 1910.)

Im Heft 1 dieser Berichte laufenden Jahrganges S. 149 warnt Hugo Weil vor der allgemeinen Anwendung des Bleisuperoxyds an Stelle reduzierter Kupferspiralen in der Elementaranalyse. Obwohl er die Meinung ausspricht, daß die von ihm beobachteten Erscheinungen bei der vereinfachten Elementaranalyse vielleicht nicht in dem Maße bemerklich werden, weil das Superoxyd jedesmal gewechselt wird, so glauben wir doch, das Bleisuperoxyd in Schutz nehmen zu müssen, von dem wir seinerzeit und mit Recht aussprachen, daß es für alle Zwecke der Elementaranalyse so zuverlässig wirkt, als ob es geradezu für diesen Zweck erschaffen wäre.

Natürlich ist dazu nötig, daß man die Eigenschaften dieser Verbindung genau kennt; wir glauben auch, daß unsere Untersuchungen

alle Bedenken, die man je gehegt hat und noch hegen kann, gehoben sind[1]).

Hugo Weil glaubt, daß das Bleisuperoxyd aus nicht aufgeklärten Ursachen Kohlensäure zentigrammweise zurückhalte, weil er bei einer Anzahl Probeanalysen 0.4 bis über 1 % Kohlenstoff zu wenig gefunden hat, und daß das dabei verwendete Bleisuperoxyd dann bei stärkerem Erhitzen langsam wieder Kohlensäure abgebe. Nach den gleich anzuführenden Eigenschaften des Bleisuperoxyds kann diese Annahme unmöglich zutreffen. Der Fehlbetrag in den Analysen Weils muß daher einen anderen Grund haben.

Bei Temperaturen von etwa 100—350° nimmt Bleisuperoxyd keine Kohlensäure auf, unter 100° findet man geringe Spuren, die aber wohl nur adsorbiert sind; Mennige, die durch Erhitzen von Bleisuperoxyd hergestellt wird, und Gemische von solcher Mennige und Bleisuperoxyd verhalten sich ebenso.

Da Weil den vorderen Teil des Verbrennungsrohrs ganz mit Bleisuperoxyd ausfüllt, war noch die Möglichkeit ins Auge zu fassen, ob es etwa beim Erhitzen Verbindungen mit dem Glase eingehe, die Kohlensäure zurückhalten. Der Versuch hat diese Mutmaßung nicht bestätigt.

Dagegen enthält fast jedes aus dem Handel erhältliche Bleisuperoxyd organische Stoffe, Staub, Fasern und dergl. — ganz reines haben wir nur vorübergehend von Merck erhalten können —, und wenn deren Menge meist auch nur gering ist, so ist doch nicht ausgeschlossen, daß einmal daran sehr reiche Präparate vorkommen.

Eine große Zahl von uns untersuchter, als rein gekaufter, tatsächlich auch carbonatfreier Proben gaben beim Erhitzen im Sauerstoffstrom auf 400—450° auf 10 g, das ist die Menge, die bei der vereinfachten Elementaranalyse bei jeder Verbrennung höchstens verwendet wird, 5—10 mg Kohlensäure ab. Reichlich die Hälfte dieser Kohlensäure wird schon bei 250—300° abgegeben, kommt also für die vereinfachte Methode nicht in Betracht, der Rest sitzt sehr fest und wird erst bei 400—450° frei; dieses Temperaturgebiet kann man vermeiden.

Es kann daher bei der Verwendung von weniger als 10 g Bleisuperoxyd ein wesentlicher Fehler nur entstehen, wenn der Kohlenstoffgehalt sehr groß ist, oder wenn man versäumt, das Bleisuper-

---

[1]) M. Dennstedt und F. Hassler, Über das Bleisuperoxyd als Absorptionsmittel bei der Elementaranalyse, Ztschr. f. analyt. Chem. **1903**, 417 und M. Dennstedt und F. Hassler, Die Verbrennung stickstoffhaltiger Verbindungen nach der Methode der vereinfachten Elementaranalyse, Chem.-Ztg. **1909**, 133.

oxyd vor der Verbrennung im Rohr mindestens eine halbe Stunde auf 250—300° zu erhitzen, was auch schon für eine genaue Wasserstoffbestimmung nötig ist.

Benutzt man, wie es bei stickstoffhaltigen Stoffen überhaupt vorgeschrieben ist[1]), ein durch Erhitzen von Bleisuperoxyd dargestelltes Gemisch von Mennige und Bleisuperoxyd, so gehen von den vorhandenen 10 mg schon bei dieser Behandlung 5 mg weg; von den übrig bleibenden 5 mg verliert man etwa die Hälfte beim Trocknen im Rohr, und den dann noch verbleibenden Rest von 2.5 mg kann man nur in die Absorptionsapparate treiben, wenn man beide Superoxydschiffchen so stark erhitzt, daß ihr Inhalt vollständig in Mennige übergeführt wird.

Trotzdem ist bei der Analyse absolut reines, also nicht nur schwefel- und halogenfreies, was man im Handel bekommt, sondern auch von organischen Stoffen freies Bleisuperoxyd vorzuziehen. Wir stellen es uns jetzt elektrolytisch selbst her, indem wir eine etwa halbgesättigte, mit Salpetersäure angesäuerte Bleinitratlösung elektrolysieren, als Anode ein starkes Platinblech, als Kathode Draht oder Blech. Das Bleisuperoxyd scheidet sich an der Anode in schweren krystallinischen Krusten ab; an der Kathode tritt anfangs Abscheidung von Blei ein, das sich aber später von selbst wieder auflöst. Die Bleisuperoxydkrusten springen beim Biegen des Platinbleches leicht ab. Sie werden grob zerkleinert im Rundkolben öfter mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser ausgekocht, einige Zeit unter der Flüssigkeit stehen gelassen, die Flüssigkeit abgegossen und das zurückbleibende Bleisuperoxyd durch Auspumpen unter mäßigem Erwärmen getrocknet. Man zerkleinert in einer Kugelmühle, die keine Gummiverschlüsse oder dergl. haben darf, gibt das Pulver durch ein Metallsieb von 144 Maschen auf den qcm, dann wieder in den Rundkolben, wo es nochmals mit Salpetersäure und Wasser behandelt und wieder im Vakuum bei 100°, dann im Metallbade bei etwa 350° getrocknet wird. Die Hälfte des getrockneten Pulvers wird dann durch Erhitzen auf 450°, am besten in dünner Schicht im Verbrennungsrohr, in Mennige übergeführt und der anderen Hälfte beigemischt; es ist dann zum Gebrauch fertig. Bei 350° entweicht auch zum größten Teile das sehr fest gebundene Hydratwasser, von dem ein kleiner Rest erst bei der Überführung in Mennige abgespalten wird. Das ist für die Verbrennung ohne Belang, da die Temperatur so hoch nicht getrieben wird. Bei der Darstellung ist jede Berührung mit organischen Stoffen ängstlich zu vermeiden, auch Filtrieren; es darf auch nicht im Trockenschrank, überhaupt nicht an der Luft getrocknet werden, da hierbei stets schweflige Säure aufgenommen und das Bleisuperoxyd für die Schwefelbestimmung unbrauchbar wird.

Die Angabe merklicher, die Analyse störender Mengen von Kohlensäure ist daher nur erklärlich, wenn man große Massen davon anwendet, also wenn man wie Weil überflüssigerweise das ganze Rohr

---

[1]) M. Dennstedt und F. Hassler, Chem.-Ztg. 1909, 133.

damit ausfüllt. Die Abspaltung kann natürlich je nach der Art des Erhitzens auch allmählich bei verschiedenen Verbrennungen erfolgen. Für den Kohlenstoffverlust, den Weil bei seinen Analysen beobachtet hat, wissen wir auch keine Erklärung, jedenfalls darf man ihn nicht dem Bleisuperoxyd in die Schuhe schieben.

189. L. Tschugaeff und W. Subbotin: Über isomere Platinverbindungen organischer Sulfide.

[XVII. Mitteilung über Komplexverbindungen, aus dem Chem. Laboratorium der Kais. Universität St. Petersburg.]

(Eingeg. am 8. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Die Verbindungen des Platinchlorürs mit organischen Sulfiden, $PtCl_2.2R_2S$, deren Studium wir namentlich den klassischen Untersuchungen Blomstrands[1]) und seiner Schüler, ferner denjenigen von P. Klason[2]) verdanken, existieren im allgemeinen in zwei isomeren Formen, welche sich durch ihre Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln auszeichnen und gewöhnlich als α und β bezeichnet werden.

Sie entsprechen nach den Versuchen von P. Klason der obigen einfachen Molekularformel und lassen sich gemäß der von diesem Forscher entwickelten Ansicht[3]) folgendermaßen auffassen:

$$R_2S{:}Pt\begin{matrix}<R_2S.Cl\\<Cl\end{matrix} \qquad\qquad Pt\begin{matrix}<R_2S.Cl\\<R_2S.Cl\end{matrix}.$$

α-Chlorid $\qquad\qquad$ β-Chlorid

Nach A. Werners[4]) Koordinationstheorie sind sie dagegen stereoisomer, und zwar kommt der α-Modifikation die *cis*-Konfiguration, der β-Modifikation die *trans*-Konfiguration zu.

$$\begin{matrix}R_2S\\R_2S\end{matrix}>Pt<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}R_2S\\Cl\end{matrix}>Pt<\begin{matrix}Cl\\R_2S\end{matrix}.$$

$\alpha = cis$ $\qquad\qquad$ $\beta = trans$

Für eine Verbindung, nämlich für $PtCl_2.2(CH_3)_2S$, ist außer den obigen zwei Modifikationen sicherlich noch eine dritte unlösliche und anscheinend amorphe Modifikation von rötlicher Farbe vorhanden.

---

[1]) C. W. Blomstrand, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **27**, 161; **38**, 345, 497.

[2]) Diese Berichte **28**, 1493 [1895]; Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **67**, 1

[3]) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **67**, 24.

[4]) A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 340 u. ff.

Blomstrand und Enebuske, die Entdecker derselben, haben für diese Modifikation, welche wir im Folgenden kurzweg als γ-Salz bezeichnen werden, unter Vorbehalt die Formel

$$Pt\begin{matrix} S(CH_3)_2.Cl.Cl.Pt.S(CH_3)_2.S(CH_3)_2.Cl \\ S(CH_3)_2.Cl.Cl.Pt.S(CH_3)_2.S(CH_3)_2.Cl \end{matrix}$$

vorgeschlagen, indem sie dieselbe als eine Doppelverbindung der beiden anderen Formen (α und β) betrachten[1]).

P. Klason[2]) hält dagegen das γ-Salz für monomer und erteilt ihm die Konstitutionsformel:

$$\begin{matrix} (CH_3)_2S \\ (CH_3)_2S \end{matrix}\!\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}.$$

Nach der Klasonschen Auffassungsweise kann einem Körper von dieser Konstitution nur geringe Stabilität zukommen, und tatsächlich läßt sich das γ-Salz sehr leicht durch geringe Temperaturerhöhung in die beiden anderen Modifikationen α und β umwandeln.

Von Blomstrand und Klason ist auch noch eine dritte Möglichkeit in Betracht gezogen worden, nämlich daß das γ-Salz ein Analogon des grünen Magnusschen Salzes vorstellen und die Konstitution

$$[Pt.4(CH_3)_2S]PtCl_4$$

haben könnte. Diese Möglichkeit wurde aber von den genannten Forschern dadurch beseitigt, daß ein Versuch, ein Komplexsalz von dieser Formel aus $[Pt.4(CH_3)_2S]Cl_2$ und Kaliumchloroplatinit auf synthetischem Wege darzustellen, zwar zum γ-Salz führte, daneben aber beträchtliche Mengen der beiden gelben Modifikationen α und β als Nebenprodukte lieferte.

Dieser Einwand erscheint aber aus dem Grunde nicht stichhaltig, weil zu dem betreffenden Versuche nicht die reine Verbindung $[Pt.4(CH_3)_2S]Cl_2$ benutzt werden konnte, sondern eine Lösung, in welcher sich das Tetrasulfidsalz mit seinen Dissoziationsprodukten im Gleichgewichte befindet:

$$[Pt.4(CH_3)_2S]Cl_2 \rightleftharpoons [Pt.2(CH_3)_2S.Cl_2] + 2(CH_3)_2S.$$

Durch die Gegenwart dieser Dissoziationsprodukte dürften aber auch die eben erwähnten Nebenreaktionen in ausreichender Weise erklärt werden.

---

[1]) Diesen letzteren kommt nach Blomstrand (loc. cit.) die folgende Konstitution zu:

$$Pt\!<\!\begin{matrix} (CH_3)_2S.(CH_3)_2S.Cl \\ Cl \end{matrix} \qquad Pt\!<\!\begin{matrix} (CH_3)_2S.Cl \\ (CH_3)_2S.Cl \end{matrix}.$$

α-Modifikation $\qquad$ β-Modifikation

[2]) a. a. O.

Gelegentlich einer Untersuchung über komplexe Verbindungen organischer Dithioverbindungen haben wir eine Beobachtung gemacht, welche uns veranlaßte, das Studium des roten γ-Salzes wieder aufzunehmen. Letzteres wurde nach dem Vorgang von Enebuske durch ca. 1-stündiges Schütteln einer kalten, verdünnten (etwa 2—3 proz.) Chloroplatinitlösung mit der theoretischen Menge (1 Mol.) Methylsulfid erhalten und durch nachträgliches Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Chloroform gereinigt.

Wird das γ-Salz mit der wäßrigen Lösung des I. Chlorid von Reiset zusammengebracht, so geht die rötliche Farbe beim Umschütteln nach ein paar Minuten in grün über. Nach 3—4-stündigem Schütteln auf der Schüttelmaschine ist die Reaktion jedenfalls beendigt. Der von der Lösung abfiltrierte, mit Wasser, Alkohol und Chloroform gewaschene Niederschlag erwies sich bei näherer Untersuchung als analysenreines Magnus-Salz, $[Pt4NH_3]\overset{II}{Pt}Cl_4$.

0.1451 g Sbst.: 0.0939 g Pt. — 0.1928 g Sbst.: 16.5 ccm N (22°, 754 mm).

$[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$. Ber. Pt 64.97, N 9.37.
Gef. » 64.71, » 9.56.

Auch durch ihr Verhalten gegenüber Silbernitrat (Bildung von lachsfarbenem Silberchloroplatinit) läßt sich die Substanz als grünes Magnus-Salz identifizieren.

In dem Filtrate vom Magnus-Salz konnten, außer etwas überschüssigem Platotetrammin-chlorid, Methylsulfid und Platodimethylsulfidchlorid unschwer nachgewiesen werden.

Diese Resultate machen den Schluß vollkommen berechtigt, daß das γ-Salz nicht anders als ein Analogon des Magnusschen Salzes aufgefaßt werden kann. Ein annähernd quantitativ ausgeführter Versuch zeigte in der Tat, daß die obige Umwandlung nach der folgenden Gleichung stattfindet:

$$[Pt.4(CH_3)_2S]PtCl_4 + [Pt.4NH_3]Cl_2 = [Pt.4(CH_3)_2S]Cl_2 + [Pt(NH_3)_4]PtCl_4.$$

Die beiden anderen Isomeren der Methylsulfidverbindung (α und β) bezw. deren Gemisch zeigt, mit einer Lösung des Reisetschen I. Chlorids zusammengebracht, keine sichtbare Reaktion, und keine Spur Magnus-Salz wird hierbei gebildet.

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen bei den Platinverbindungen der organischen 1.2-Dithioglykoläther von der allgemeinen Formel $R.S.CH_2.CH_2.S.R$, vor.

Wird die Äthylverbindung der Reihe ($R = C_2H_5$.) (1 Mol.) mit verdünnter Kaliumchloroplatinitlösung (1 Mol.) während etwa einer Stunde bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, der entstandene Niederschlag

von der fast farblosen Lösung abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen, so erhält man einen fleischfarbenen Körper, welcher unter dem Mikroskop kleine Prismen oder Nädelchen aufweist und in den üblichen Solvenzien, auch in Chloroform, so gut wie unlöslich ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel

$$PtCl_2 . \begin{matrix} C_2H_5 . S \\ C_2H_5 . S \end{matrix} > C_2H_4 .$$

0.2274 g Sbst.: 0.1058 g Pt. — 0.1891 g Sbst.: 0.1316 g AgCl. — 0.2107 g Sbst.: 0.2335 g $BaSO_4$.

Ber. Pt 46.84, Cl 17.05, S 15.42.
Gef. » 46.53, » 17.21, » 15.22.

Wird das rote Isomere der Dithioverbindung mit wäßriger Lösung des I. Reisetschen Salzes geschüttelt, so erfolgt anscheinend noch leichter als bei dem γ-Salz die Bildung des grünen Salzes von Magnus. Das zweite Reaktionsprodukt bleibt in Lösung und stellt die Verbindung des Platinchlorürs mit 2 Mol. Dithioglykoläther vor.

Auch in diesem Falle wurde die Umsetzung quantitativ verfolgt und das entsprechende Magnus-Salz, welches sich als vollkommen schwefelfrei erwies, durch Analyse indentifiziert.

0.1444 g Sbst.: 0.0933 g Pt.

Ber. Pt 64.97. Gef. Pt 64.61.

Erwärmt man die rote Verbindung mit etwas Wasser, so geht sie allmählich in einen gelben Körper von derselben Zusammensetzung über, allerdings bei weitem nicht so leicht wie in dem Fall des γ-Salzes.

0.1032 g Sbst.: 0.0480 g Pt. — 0.1567 g Sbst.: 0.0731 g Pt.

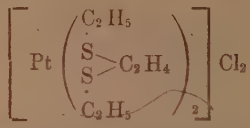
$$PtCl_2 . \begin{matrix} C_2H_5 . S \\ C_2H_5 . S \end{matrix} > C_2H_4 .$$ Ber. Pt 46.84. Gef. Pt 46.51, 46.65.

Dieselbe Umwandlung findet beim Erwärmen der roten Modifikation in trocknem Zustande erst bei 136.5° statt, ist dann aber in kurzer Zeit beendigt.

Die gelbe Modifikation schmilzt bei 188° und zeigt mit dem Reisetschen Salze keine merkliche Reaktion.

Das gelbe Chlorid kann man auch unmittelbar aus Kaliumchloroplatinit und Disulfid darstellen, falls man die beiden Verbindungen auf einander (in Gegenwart von Wasser) bei Siedehitze einwirken läßt, ferner wenn man das rote Isomere in Gegenwart von überschüssiger Dithioverbindung in Wasser auflöst und durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade den Dithioglykoläther abdunsten läßt.

Wird die bei dieser letzteren Reaktion als Zwischenprodukt entstehende Verbindung



in wäßriger Lösung mit Kaliumchloroplatinit zusammengebracht, so entsteht unmittelbar das rote Salz:

$$[Pt.2(C_2H_5.S.C_2H_4.S.C_2H_5)]Cl_2 + K_2PtCl_4 = 2KCl + [Pt.2(C_2H_5.S.C_2H_4.S.C_2H_5)]PtCl_4,$$

dessen Konstitution sich somit auch auf dem Weg der Synthese bestätigen läßt. Offenbar haben wir es hier mit einem Analogon des γ-Salzes und zugleich des grünen Salz von Magnus zu tun.

Der Umstand, daß die Synthese der roten Modifikation im Fall der Dithioverbindung in glatter Reaktion erfolgt, hat wohl in der größeren Beständigkeit seinen Grund, welche den Komplexverbindungen der 1.2-Dithioglykoläther im Vergleich zu denjenigen der Monosulfide zukommt, wie der eine von uns vor kurzem feststellen konnte[1]).

Schließlich sei noch erwähnt, daß sich die *n*-Propylverbindung

$$C_3H_7.S.CH_2.CH_2.S.C_3H_7$$

in ganz analoger Weise gegenüber dem Kaliumchloroplatinit verhält, indem zunächst eine rote Verbindung entsteht, welche bei höherer Temperatur in eine gelbe Modifikation umgewandelt wird und mit dem Reisetschen Chlorid das Magnussche Salz gibt. Sonderbarerweise entsteht aber hierbei zunächst die von Jörgensen und Sörensen[2]) beschriebene rote Modifikation des Magnusschen Salzes, welche im Laufe der Zeit, schneller beim Erwärmen, in die gewöhnliche grüne Form umgewandelt wird.

Die Hauptergebnisse der im Obigen kurz beschriebenen Versuche lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Es wurde die Konstitution des »γ-Salzes« ermittelt.

2. Es ist nachgewiesen worden, daß in der Reihe der Platinverbindungen organischer Sulfide (und vor allem der 1.2-Dithioglykoläther) nach dem Typus des Magnusschen Salzes zusammengesetzte Verbindungen mit 2 komplexen Ionen existenzfähig sind.

3. Monomere Verbindungen von derselben Zusammensetzung scheinen dagegen nur in einer einzigen Form zu existieren, in ganz ähnlicher Weise wie es bei der entsprechenden Verbindung des

---

[1]) L. Tschugaeff, diese Berichte **41**, 2222 [1908].

[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. **48**, 441.

Äthylendiamids der Fall ist. Falls dieses Resultat sich bestätigen sollte, so hätten wir hier ein neues Argument zugunsten der Wernerschen Auffassungsweise derartiger Verbindungen, für welche ebenso, wie z. B. beim Maleinsäureanhydrid, nur eine einzige, nämlich die *cis*-Konfiguration, wegen des cyclischen Baues des Moleküls existenzfähig erscheint.

St. Petersburg, März 1910.

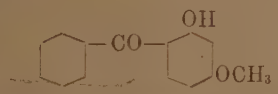
---

190. Hugo Kauffmann und Paul Pannwitz: Derivate des Resorcins.

(Eingegangen am 9. April 1910.)

Um weitere Erfahrungen über die Reduzierbarkeit substituierter Triphenylcarbinole zu sammeln[1]), haben wir das 2.4-Dimethoxytriphenylcarbinol dargestellt. Wir haben bei dieser Gelegenheit zugleich auch das 2.4-Dimethoxy-benzophenon, aus dem das Carbinol mit Magnesiumbrombenzol entsteht, etwas näher studiert.

Das 2.4-Dimethoxy-benzophenon bildet sich in guter Ausbeute aus Resorcindimethyläther und Benzoylchlorid in Gegenwart wart von Aluminiumchlorid. Seine Konstitution ergibt sich sehr einfach daraus, daß beim Verseifen mit Aluminiumchlorid das schon von Döbner[2]) und ferner von Komarowsky und v. Kostanecki[3]) untersuchte Benzoresorcin entsteht. Das Hauptprodukt dieser Verseifung ist der Monomethyläther des Benzoresorcins, dem wahrscheinlich die Konstitution:



zukommt. Dieser Monomethyläther ist nur schwach gelblich, vielleicht sogar weiß, während der analoge, ihm isomere Äther des Benzohydrochinons, den H. Kauffmann und A. Grombach herstellten und beschrieben[4]), im Vergleiche dazu intensiv gelb erscheint. Es dürfte hier wieder der Verteilungssatz der Auxochrome hereinspielen, nach welchem

---

[1]) Diese Berichte **38**, 2702 [1905]; **41**, 4423 [1908].

[2]) Ann. d. Chem. **210**, 256 [1881].

[3]) Diese Berichte **27**, 1997 [1894], siehe auch E. Fischer, Ann. d. Chem. **371**, 303 [1910].

[4]) Ann. d. Chem. **344**, 47 [1894]. Dieser isomere Äther schmilzt bei 83—84° und nicht, wie versehentlich angegeben wurde, bei 78°.

bekanntlich die Derivate des Hydrochinons tiefer farbig sind als die des Resorcins.

Das 2.4-Dimethoxy-benzophenon zeigt einige auffallende Reaktionsstörungen. Wir haben unter wechselnden Versuchsbedingungen mit Anilin auf das Keton eingewirkt[1]), ohne jedoch das gewünschte 2.4-Dimethoxy-benzophenonphenylimin erhalten zu können. Nur ein einziges Mal bildete sich eine Substanz, die in braungelben Nadeln vom Schmp. 139° krystallisierte und vielleicht das Imin war. Sie spaltete beim Kochen mit Salzsäure Anilin ab, das sich durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol nachweisen ließ; ihre Menge war aber für eine Analyse nicht ausreichend, und bei späteren Versuchen trat sie nicht mehr auf. Als wir das Imin auf dem Umweg über das Ketonchlorid zu gewinnen versuchten, bot sich eine neue Störung dar.

Das Keton setzt sich mit Phosphorpentachlorid nicht zum Ketonchlorid um, sondern wird chloriert. Diese Wirkung des Phosphorpentachlorids verläuft ganz glatt, und man kann auf diesem Wege leichter und in viel größerer Ausbeute das Monochlor-2.4-dimethoxy-benzophenon darstellen als durch direkte Behandlung mit Chlor. Das Carbonyl dieses gechlorten Produktes scheint gleichfalls Störungen zu unterliegen, denn auch bei erneuter Einwirkung von Phosphorpentachlorid wurde kein Ketonchlorid, sondern nur das gechlorte Keton zurückerhalten.

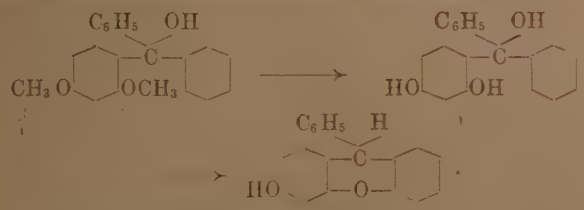
Das 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol ist eine weiße Substanz, die mit konzentrierter Schwefelsäure dunkelrote Halochromie zeigt. Das isomere 2.5-Carbinol gibt eine fast undurchsichtige, tief blaugrüne[2]), also sehr viel vertieftere Färbung, so daß auch bei der Halochromie der Verteilungssatz der Auxochrome zu gelten scheint. Damit stimmt überein, daß das von F. Sachs und R. Thonet[3]) beschriebene 3.4-Carbinol, das wir in den Rahmen unserer Untersuchung zogen, sich ähnlich wie das 2.4-Derivat verhält und gleichfalls nur eine rote Färbung liefert. Der Vorzug, welchen die Hydrochinonderivate bezüglich der Farbenvertiefung genießen, ist hiernach ganz offenkundig.

Das 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol ist leicht reduzierbar; doch soll hierüber Näheres nicht in dieser Arbeit, sondern in anderem Zusammenhange berichtet werden. Von Interesse ist sein Verhalten gegen Aluminiumchlorid, welches eine leichte und glatte Umwandlung in eine Substanz von der empirischen Formel $C_{19}H_{14}O_2$ bewirkt. Dieses Produkt, dessen Lösung in konzentrierter Schwefelsäure sich durch

[1]) Gräbe, diese Berichte **32**, 1678 [1899].

[2]) Ann. d. Chem. **344**, 62 [1905]. [3]) Diese Berichte **37**, 3333 [1904].

eine herrliche, an das Fluorescein erinnernde grüne Fluorescenz auszeichnet, ist vermutlich als ein Xanthenderivat anzusprechen und kommt wohl dadurch zustande, daß zuerst Verseifung eintritt. Das Zwischenprodukt erleidet dann eine ähnliche Umlagerung, wie sie v. Baeyer und Diehl beim *o*-Oxy-triphenylcarbinol beobachteten[1]):



Die Substanz wäre hiernach als 3-Oxy-9-phenyl-xanthen aufzufassen. Sie ist alkalilöslich, und daß nur ein einziges Hydroxyl anwesend ist, haben wir durch Benzoylierung und Methylierung nachgewiesen. Wie die Substanz selbst, zeigen Benzoat und Methyläther die gleiche Fluorescenz mit Schwefelsäure.

1. Zur Herstellung des 2.4-Dimethoxy-benzophenons benutzten wir genau dieselbe Vorschrift, welche H. Kauffmann und A. Grombach für das 2.5-Derivat ausgearbeitet haben[2]). Das Produkt ist noch durch eine gelbe Beimengung verunreinigt; wir haben es daher im Vakuum destilliert, wo es bei 218° (unkorr.) unter 10 mm Druck überging, und nachher in alkoholischer Lösung zwei Stunden lang mit Tierkohle behandelt. Hierauf wurde es noch zweimal aus Alkohol krystallisiert und dadurch in einem für die weiteren, präparativen Arbeiten hinlänglich reinen Zustande erhalten. Die Ausbeute aus 100 g Resorcindimethyläther betrug 140—150 g Keton, also 80—85 % der Theorie.

Für die Analyse und gewisse optische Untersuchungen wurde ein Teil der Substanz 11-mal aus Alkohol und schließlich noch einmal aus Ligroin krystallisiert.

0.1850 g Sbst.: 0.5038 g CO_2, 0.0948 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74.38, H 5.78.

Gef. » 74.27, » 5.73.

Das 2.4-Dimethoxy-benzophenon bildet einen rein weißen Körper vom Schmp. 83°, der leicht löslich ist in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwerer in Äther und Ligroin und so gut wie unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien[3]). Er färbt sich

[1]) Ann. d. Chem. **354**, 170 [1907]. [2]) Ann. d. Chem. **344**, 46 [1905].

[3]) Das 2.4-Dimethoxy-benzophenon wurde auch schon von B. König und St. v. Kostanecki gewonnen, welche jedoch den Schmelzpunkt bei 87—88° fanden. Diese Berichte **39**, 4028 [1906].

mit konzentrierter Schwefelsäure gelb, zeigt also keine so vertiefte Halochromie wie das 2.5-Isomere, das eine orangerote Färbung gibt. Diese Halochromie unterwirft sich somit ebenfalls dem Verteilungssatz der Auxochrome.

Das 2-Oxy-4-methoxy-benzophenon, das sich bei der Synthese als Nebenprodukt, aber nur in geringen Mengen bildet, stellten wir nach folgendem Verfahren her. Die Lösung von 20 g Dimethoxybenzophenon in 30 g Schwefelkohlenstoff wird unter Umschütteln ratenweise mit 16 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt, wobei unter Erwärmung lebhafte Reaktion eintritt. Man kocht eine halbe Stunde am Rückflußkühler, verjagt den Schwefelkohlenstoff und zersetzt das erkaltete Reaktionsgemisch mit Eiswasser. Man wäscht das sich ansammelnde braune Öl mehrmals mit Wasser und entzieht ihm durch zweimaliges Auskochen mit verdünnter Sodalösung zuerst das Benzoresorcin, dann durch Auskochen mit 5-prozentiger Natronlauge das Oxy-methoxy-benzophenon. Der noch bleibende Rückstand schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 83°, ist also unverseiftes Keton. Aus der Sodalösung erhält man durch Ansäuern das Benzoresorcin als voluminösen Niederschlag, der, abfiltriert und aus heißem Wasser krystallisiert, weiße Nadeln vom Schmp. 144° liefert. Aus dem Natronlaugenauszug wird durch Salzsäure das Oxy-methoxy-benzophenon ausgefällt; man gewinnt es bei der Krystallisation aus Ligroin in Form langer, feiner, gelblicher Nadeln, deren Farbe beim Liegen an der Luft leicht etwas nachdunkelt. Die Ausbeute beträgt 8 g und diejenige an Benzoresorcin etwa 0.5 g; unverseift bleiben ungefähr 6 g Keton.

Analyse des Oxy-methoxy-benzophenons:

0.1873 g Sbst.: 0.5049 g CO_2, 0.0914 g H_2O.
$C_{14}H_{12}O_3$. Ber. C 73.68, H 5.26.
Gef. » 73.52, » 5.34.

Analyse des Benzoresorcins:

0.1723 g Sbst.: 0.4606 g CO_2, 0.0724 g H_2O.
$C_{13}H_{10}O_3$. Ber. C 72.90, H 4.67.
Gef. » 72.77, » 4.81.

Das Oxy-methoxy-benzophenon schmilzt bei 62° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich[1]). Es wird von verdünntem Alkali leicht aufgenommen, aber durch Hinzufügen stärkerer Lauge aus dieser Lösung ausgesalzen. Mit Eisenchlorid gibt es in

[1]) B. König und St. v. Kostanecki, welche die Substanz durch Methylieren des Benzoresorcins erhielten, geben 66° an. Diese Berichte 39, 4028 [1906].

alkoholischer Lösung eine dunkelrote Lösung. Behandlung der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat verwandelt die Substanz in Dimethoxy-benzophenon zurück.

Das Phenylhydrazon des 2.4-Dimethoxy-benzophenons scheidet sich aus einer Eisessiglösung der beiden Bestandteile bei längerem Stehen aus. Man erhält es durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem es schwerer löslich ist als das Keton, in gelblichen Nadeln vom Schmp. 146°.

0.3442 g Sbst.: 27.0 ccm N (27°, 742 mm).

$C_{21}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 8.41. Gef. N 8.40.

Das Oxim des 2.4-Dimethoxy-benzophenons tritt in zwei isomeren Formen auf, die verschieden stark sauer sind und sich in alkalisch-alkoholischer Lösung leicht bilden. Wir trennten die Isomeren teils durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Natronlauge, teils durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol; da die Oxime im Rahmen der vorliegenden Arbeit kein weiteres Interesse darboten, haben wir auf ihre nähere Untersuchung verzichtet und auch nicht geprüft, ob die Trennung eine vollständige war. Wir erhielten die Schmp. 175° und 162°; das höher schmelzende Isomere ist schwächer sauer und in Alkohol etwas löslicher als das andere. Beide Formen lösen sich ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig.

Oxim vom Schmp. 162°. 0.1554 g Sbst.: 7.7 ccm N (26°, 744 mm).

$C_{15}H_{15}NO_3$. Ber. N 5.41. Gef. N 5.35.

Oxim vom Schmp. 175°. 0.1603 g Sbst.: 7.9 ccm N (24°, 744 mm).

$C_{15}H_{15}NO_3$. Ber. N 5.41. Gef. N 5.24.

2.4-Dimethoxy-nitro-benzophenon, $(CH_3O)_2(NO_2)C_6H_2.CO.C_6H_5$.

Einige Versuche, das 2.4-Dimethoxybenzophenon zu nitrieren, verliefen ergebnislos. Nach verschiedenen Bemühungen gelang es uns auf folgendem Wege, geringe Mengen einer Nitroverbindung zu fassen, die vermutlich die Nitrogruppe im Resorcinkern birgt, und zwar in der Stellung 5. In 25 g konzentrierter Salpetersäure (1.350) wurden unter Kühlung 5 g Keton eingetragen, wobei das letztere sich sofort zu einem dunkelgrünen Öl verflüssigte. Das Reaktionsgemisch wurde unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen gelassen und dann auf Eis gegossen; dabei erstarrte das Öl zu einer harten Masse, die bei längerer Berührung mit Wasser eine intensiv rote Farbe annahm. Das rote Reaktionsprodukt wurde in alkoholischer Lösung mit Tierkohle behandelt und gab nach fünfmaliger Krystallisation aus Alkohol schwach rötliche, fast weiße Blättchen, die bei 153° schmolzen.

0.1172 g Sbst.: 5.2 ccm N (23°, 742 mm).

$C_{15}H_{13}NO_5$. Ber. N 4.88. Gef. N 4.99.

Die sehr schlechte Ausbeute machte eine nähere Untersuchung dieses Stoffes nicht lohnend.

2. Monochlor-2.4-dimethoxy-benzophenon. Diese chlorhaltige Verbindung begegnete uns, als wir das Ketonchlorid darzustellen versuchten. Sie kann auf folgende Weise durch direkte Einwirkung von Chlor gewonnen werden. Man löst 5 g Keton in 40 g Eisessig und leitet 1.5 g Chlor ein. Es scheidet sich dann ein weißer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Krystallisieren aus Alkohol weiße Krystalle vom Schmp. 144° gibt. Die Ausbeute an diesem Produkt ist schlecht. Die Hauptmenge des Materials findet sich noch im Eisessig, aus welchem durch Wasser ein gelbes, bald erstarrendes Öl ausgeschieden wird, das an Alkohol noch etwas von der bei 144° schmelzenden Substanz abgibt, in der Hauptsache aber aus viel schwerer löslichen Stoffen besteht. Das bei 144° schmelzende Produkt ist das Monochlorketon.

0.1698 g Sbst.: 0.0870 g AgCl. — 0.1960 g Sbst.: 0.1016 g AgCl.

$C_{15}H_{13}ClO_3$. Ber. Cl 12.82. Gef. Cl 12.67, 12.81.

In quantitativer Ausbeute entsteht das gechlorte Keton, wenn man die Halogeneinführung mit Hilfe von Phosphorpentachlorid vornimmt. Die chlorierende Wirkung dieser Phosphorverbindung ist schon mehrfach beobachtet worden; sie bleibt jedoch, wie L. H. Cone und C. S. Robinson[1]) zeigten, gerade beim Benzophenon selbst aus; sie tritt bei unserem Keton offenbar deswegen so leicht ein, weil die beiden zu einander metaständigen Methoxyle die Reaktionsfähigkeit des Benzolkerns stark erhöhen. Man löst 5 g Keton in 15 g Chloroform und fügt unter Schütteln 5 g Phosphorpentachlorid zu, welches unter Erwärmung mit gelber Farbe in Lösung geht. Man kocht kurze Zeit, etwa eine Viertel- bis eine halbe Stunde, verjagt das Chloroform und nimmt den Rückstand in Äther auf. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen beim Abdunsten weiße Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schon ganz rein sind und bei 144° schmelzen.

0.1755 g Sbst.: 0.4179 g CO_2, 0.0766 g H_2O. — 0.1645 g Sbst.: 0.0848 g AgCl. — 0.1699 g Sbst.: 0.0874 g AgCl.

$C_{15}H_{13}ClO_3$. Ber. C 65.11, H 4.70, Cl 12.82.
Gef. » 64.94, » 4.88, » 12.74, 12.72.

Das gechlorte Keton liefert mit konzentrierter Schwefelsäure eine rote Halochromie. Das Chlor sitzt wahrscheinlich in Stellung 5 im Resorcinkern.

3. Die Darstellung des 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinols geschah in der Weise, daß zu einer aus 30 g Brombenzol und 4.8 g Magnesium bereiteten Grignardschen Lösung eine ätherische

[1]) Diese Berichte **40**, 2160 [1907].

Lösung von 30 g Keton zugegeben wurde. Nach kurzem Kochen wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt, der Äther mit Soda gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und schließlich abdestilliert. Der Rückstand wurde viermal aus Alkohol krystallisiert und so das gesuchte Carbinol in farblosen, tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 138° gewonnen. Die Ausbeute betrug 35 g oder rund 90 % der Theorie.

0.1824 g Sbst.: 0.5262 g CO_2, 0.1037 g H_2O. — 0.1513 g Sbst.: 0.4362 g CO_2, 0.0858 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_3$. Ber. C 78.75, H 6.25.
Gef. » 78.68, 78.63, » 6.36, 6.34.

Das Carbinol ist ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelroter Farbe und fällt bei Wasserzusatz wieder unverändert aus. Die Substanz wird von alkoholischem Kali, auch bei 5-stündigem Kochen nicht angegriffen. Eine Mischung von Eisessig und verdünnter Schwefelsäure, welche nach v. Baeyer und Villiger[1]) entmethylierend z. B. auf das *p*-Methoxy-triphenylcarbinol wirkt, rief bei unserem Carbinol eine Abspaltung von Resorcindimethyläther hervor.

Die Reduktion des Carbinols zum 2.4-Dimethoxy-triphenylmethan vollzieht sich außerordentlich leicht. 5 g Carbinol werden in 50 g Eisessig gelöst und 10 g Zinkstaub in kleinen Portionen in die siedende rotgelbe Flüssigkeit eingetragen. Die Farbe der Lösung verschwindet nach viertelstündigem Kochen, und damit ist die Reduktion beendet. Man gießt in Wasser und kocht den zusammengeballten Zinkstaub nochmals mit Eisessig aus. Das ausgeschiedene Reduktionsprodukt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Blättchen, die bei 124° schmelzen.

0.1401 g Sbst.: 0.4253 g CO_2, 0.0816 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_2$. Ber. C 82.90, H 6.58.
Gef. » 82.79, » 6.52.

Die Substanz ist leichter löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, schwerer in kaltem Eisessig und noch weniger in Alkohol, Äther und Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe. Sie wird, wie übrigens auch das Carbinol, durch Phosphorpentachlorid glatt in ein Monochlorderivat verwandelt.

4. Die Bildung von 3-Oxy-9-phenyl-xanthen bemerkten wir, als wir versuchten, das 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol mit Hilfe von Aluminiumchlorid ähnlich wie unser Dimethoxyketon zu verseifen.

---

[1]) Diese Berichte **36**, 2791 [1903].

10 g 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol werden in 50 g Schwefelkohlenstoff gelöst und nach und nach mit 10 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Man kocht das rote Gemisch zehn Minuten lang, destilliert den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt den dunklen Rückstand mit Eiswasser und zieht ihn mit etwa fünfprozentiger Natronlauge aus. Die gelbe, alkalische Lösung wird mit Tierkohle behandelt und liefert dann nach dem Ansäuern das Reaktionsprodukt in schwach bräunlichen Flocken, und zwar in einer Ausbeute von 8 g. Die vollständige Reinigung der Substanz ist sehr mühsam. Nach vielen Versuchen erwies es sich schließlich am zweckmäßigsten, sie wiederholt aus verdünntem Alkohol zu krystallisieren. Durch achtmalige Krystallisation wurde so das Oxy-phenyl-xanthen in weißen, verfilzten Nädelchen gewonnen, die nur noch, wenn sie in etwas größeren Mengen angehäuft sind, einen ganz minimalen, bräunlichen Schein besitzen. In den alkoholischen Mutterlaugen bleibt eine ekelhaft riechende Substanz zurück, deren Bildung wohl auf den angewandten Schwefelkohlenstoff zurückzuführen ist[1]). Unser Xanthenderivat ist sehr schwer völlig verbrennlich und muß bei der Analyse sorgfältig mit feinem Kupferoxyd gemischt werden.

0.2085 g Sbst.: 0.6349 g CO_2, 0.0982 g H_2O.

$C_{19}H_{14}O_2$. Ber. C 83.21, H 5.11.
Gef. » 83.05, » 5.27.

Das Oxy-phenyl-xanthen schmilzt bei 196°, ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Benzol, sehr schwer in kochendem Wasser und in Tetrachlorkohlenstoff, nahezu unlöslich in Ligroin. Die Lösung in verdünnter Natronlauge ist farblos mit schwacher violetter Fluorescenz und bräunt sich an der Luft allmählich. Ob diese violette Fluorescenz und die intensiv grüne, welche in konzentrierter Schwefelsäure auftritt, von der Substanz selbst oder von noch vorhandenen minimalen Verunreinigungen herrühren oder auf die Entstehung geringer Mengen anderer Produkte hindeuten, bedarf noch der näheren Prüfung. Eisenchlorid gibt keine Färbung mit der alkoholischen Lösung der Substanz.

Die Bildung von Xanthenderivaten unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid scheint noch bei manchen anderen Triphenylcarbinolen möglich zu sein. Außer der Gegenwart eines zum Carbinol-Kohlenstoff orthoständigen Methoxyls dürften aber noch andere Umstände mit hereinsprechen; bei einigen Vorversuchen beobachteten wir, daß z. B. das *o,p'*-Dimethoxy-triphenylcarbinol, welches seine

[1]) Der Schwefelkohlenstoff kann bei der Reaktion durch Benzol ersetzt oder überhaupt jegliches Lösungsmittel ganz weggelassen werden.

beiden Methoxyle in analoger Stellung wie in unserem Carbinol, jedoch auf zwei verschiedene Ringe verteilt, enthält, anscheinend leichter ein Oxyfuchson als ein Xanthen erzeugt. Es wäre zu erwarten gewesen, daß aus beiden Carbinolen ein und dasselbe Oxyphenylxanthen sich bildet.

Das 3-Methoxy-9-phenyl-xanthen wird in fast quantitativer Ausbeute gewonnen, wenn man die Alkylierung mit Dimethylsulfat vornimmt. Die alkalische Lösung des Oxyxanthens scheidet beim Schütteln mit überschüssigem Dimethylsulfat den Methyläther sofort in festem Zustand ab. Man gewinnt ihn durch Krystallisation aus Alkohol in fast weißen, stäbchenartigen Krystallen vom Schmp. 158°. Bei der Elementaranalyse muß er gleichfalls mit Kupferoxyd gemischt werden.

0.1926 g Sbst.: 0.5870 g CO_2, 0.0976 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_2$. Ber. C 83.33, H 5.56.
Gef. » 83.12, » 5.68.

Dieser Methyläther ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Alkohol. In Äther, auch in Eisessig löst er sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig; reichlicher wird er von Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform aufgenommen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist wie die des Oxy-phenyl-xanthens gelb gefärbt und fluoresciert, namentlich bei Verwendung geringer Substanzmengen, prächtig grün.

Das Benzoyl-3-oxy-9-phenyl-xanthen entsteht leicht nach der Schotten-Baumannschen Methode. Aus Eisessig mehrmals krystallisiert, bildet die Substanz weiße, lange, dünne Prismen, die bei 194° schmelzen und denen ein ganz schwacher, bräunlicher Stich anhaftet. Die Substanz verbrennt bei der Analyse ebenfalls sehr schwer.

0.1875 g Sbst.: 0.5662 g CO_2, 0.0829 g H_2O.

$C_{26}H_{18}O_3$. Ber. C 82.54, H 4.76.
Gef. » 82.36, » 4.95.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie beim Methyläther, ebenso das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure.

---

191. Hugo Kauffmann und Immanuel Fritz: Über den Nitro-hydrochinon-monomethyläther.

(Eingegangen am 9. April 1910.)

Vor einiger Zeit haben wir angegeben, daß man beim Verseifen des Nitro-hydrochinon-dimethyläthers ein Produkt erhält, das neben geringen Mengen harziger Substanzen hauptsächlich aus dem entsprechenden Monomethyläther besteht[1]). Die Konstitution desselben schien jedoch zweifelhaft, da die Beschreibung des von Weselsky und Benedikt[2]) auf anderem Wege hergestellten Nitro-hydrochinon-monomethyläthers nicht ganz mit den Eigenschaften des von uns gewonnenen Stoffes übereinstimmt. Die folgenden Untersuchungen erbringen den Nachweis, daß trotzdem beide Präparate identisch sind.

Hieraus folgt, daß im Nitro-hydrochinon-dimethyläther das zur Nitrogruppe orthoständige Methoxyl sehr viel leichter verseifbar ist als das metaständige. Diese Folgerung ist natürlich nur dann richtig, wenn feststeht, daß bei dem von Weselsky und Benedikt angewandten Verfahren, nämlich Behandeln einer ätherischen Lösung der Hydrochinon-monoalkyläther mit rauchender Salpetersäure, die Nitrogruppe tatsächlich in Orthostellung zum freien Hydroxyl eintritt. Wir versuchten daher, einen zuverlässigen Beweis für die Konstitution der fraglichen Substanz zu beschaffen. Der nächstliegende Weg, *o*-Nitro-anisidin über die Diazoverbindung hinweg in das gewünschte Phenol zu verwandeln, führte nicht zum Ziel, da sich die Diazoverbindung sehr beständig erwies und sich nur unter Verharzung zersetzen ließ. Dagegen gelang uns die Festlegung der Konstitution auf folgendem Wege.

Hydrochinon-monomethyläther wurde mit diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt, der entstehende Farbstoff in sein Benzoylderivat übergeführt und letzteres zum Benzoylamino-hydrochinon-monomethyläther, $C_6H_3(OH)(OCH_3)(NH.CO\,C_6H_5)$, reduziert. Die Gruppe $.NH.COC_6H_5$ befindet sich hier sicher in Orthostellung zum Hydroxyl, denn erstens kann beim Kuppeln des Hydrochinon-monomethyläthers nur ein Ortho-Oxyazofarbstoff entstehen, und zweitens vollzieht sich bei der Reduktion des Benzoylderivats die bekannte Wanderung des Benzoyls vom Sauerstoff weg zum Stickstoff. Das gleiche Produkt erhielten wir, als das Benzoat des Nitrohydrochinon-monomethyläthers der Reduktion unterworfen wurde, und damit ist nun festgestellt, daß tatsächlich letzterer ein Ortho-Nitrophenol ist.

---

[1]) Diese Berichte **39**, 4245 [1906]. [2]) Monatsh. f. Chem. **2**, 369 [1881].

Nitro-hydrochinon-monomethyläther. Die Verseifung des Nitrohydrochinon-dimethyläthers geht nur sehr schwierig vonstatten. Wir haben die üblichen Verseifungsmethoden durchprobiert und sind schließlich bei folgendem Verfahren, das uns das günstigste scheint, stehen geblieben. 20 g des Dimethyläthers werden mit einer Lösung von 60 g Kaliumhydroxyd in 180 g Alkohol und 420 g Wasser am Rückflußkühler 12 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt der noch vorhandene, unverseifte Dimethyläther zu einer Krystallmasse, von der abfiltriert wird. Das alkalische Filtrat wird zur völligen Beseitigung des Dimethyläthers dreimal ausgeäthert, hierauf angesäuert und nun mit Äther extrahiert. Dieser Ätherauszug hinterläßt beim Abdampfen einen Rückstand, der zu Krystallen erstarrt, die von einer braunen, durch Absaugen abtrennbaren Mutterlauge durchtränkt sind. Der erhaltene orangefarbene Körper wird noch mit etwas Alkohol nachgewaschen und hierauf aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt nach Aufarbeitung der Mutterlauge nur etwa 12 % der Theorie; doch können ungefähr 80 % des Dimethyläthers leicht in reinem Zustande zurückgewonnen werden und zu einem weiteren Versuche dienen.

Zum Vergleich haben wir den Nitro-hydrochinon-monomethyläther auch nach dem Verfahren von Weselsky und Benedikt hergestellt. Gleichzeitig versuchten wir, die Substanz nach den gewöhnlichen Nitrierungsmethoden aus Hydrochinon-monomethyläther zu gewinnen; unsere Bemühungen waren aber bis jetzt erfolglos. Bei dieser Gelegenheit prüften wir auch das Verhalten des Hydrochinon-monomethyläthers gegen salpetrige Säure und erhielten als Reaktionsprodukt schöne gelbe Krystalle, die sich jedoch als gewöhnliches Chinon erwiesen. Diese Reaktion ist insofern von Interesse, als sie kundgibt, daß das Hydrochinon sogar noch in seinem Monomethyläther die Neigung zum Übergang in Chinon deutlich verrät.

Das nach dem Verfahren von Weselsky und Benedikt gewonnene Präparat bildet orangerote Krystalle, das auf dem Wege der Verseifung gewonnene ist weniger rot- und mehr gelbstichig. Der Unterschied in der Farbe ist nur gering, aber deutlich vorhanden, und verschwindet auch bei der Krystallisation nicht ganz. Die Schmelzpunkte beider Präparate liegen bei 80° und gingen trotz wiederholter Krystallisation nicht in die Höhe. Damit fällt der Hauptgrund, der uns früher vermuten ließ, es handle sich um verschiedene Stoffe, denn wir stützten uns damals nur auf die von Weselsky und Benedikt gemachte, jetzt als unzutreffend erkannte Angabe, daß ihr Präparat bei 83°, also drei Grad höher schmolz [1]).

Die Gleichheit beider Präparate ergibt sich ferner aus ihren Benzoylderivaten, in welche sie in alkalischer Lösung beim Schütteln

---

[1]) Weselsky und Benedikt geben an, das Präparat rieche nach *o*-Nitrophenol; wir konnten diesen Geruch nicht bemerken.

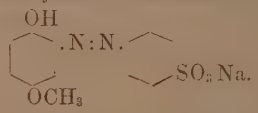
mit Benzoylchlorid leicht übergehen. Der aus dem einen oder dem anderen Präparat hergestellte Benzoyl-nitro-hydrochinon-monomethyläther schmilzt bei 89° und bildet in beiden Fällen weiße, seidenglänzende Nadeln. Die Analyse des Benzoats unseres Präparates ergab:

0.1847 g Sbst: 0.4151 g CO_2, 0.0705 g H_2O. — 0.1972 g Sbst.: 9.7 ccm N (26°, 742 mm).

$C_{14}H_{11}NO_5$. Ber. C 61.54, H 4.03, N 5.13.
Gef. » 61.30, » 4.27, » 5.33.

Das Benzoat ist in Benzol leicht löslich, ebenso in heißem Alkohol, aus dem es beim Erkalten wieder auskrystallisiert. Die Löslichkeit in Ligroin ist nur gering. Natronlauge spaltet beim Erhitzen die Benzoesäure wieder ab.

Hydrochinon-monomethyläther-azobenzol-sulfosaures Natrium,



4 g Sulfanilsäure wurden in 10 g 10-prozentiger Natronlauge gelöst, durch 12 g konzentrierte Salzsäure wieder ausgeschieden und nun mit 1.3 g Natriumnitrit diazotiert. Die Mischung wurde langsam unter Eiskühlung in eine Lösung von 3 g Hydrochinon-monomethyläther in 40 g 10-prozentiger Natronlauge eingetragen. Die Lösung färbte sich violettrot; sie wurde mit soviel Salzsäure versetzt, bis die Farbe nach braunrot umschlug und dann mit Kochsalz gesättigt. Hierdurch schied sich ein roter Farbstoff aus, der abgesaugt und zweimal aus Alkohol, in dem er in der Kälte nur wenig löslich ist, umkrystallisiert wurde. Er besteht aus dem Natriumsalz der gesuchten Sulfosäure.

0.3542 g Sbst.: 0.0771 g Na_2SO_4.

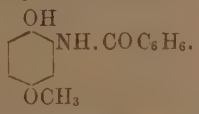
$C_{13}H_{11}N_2O_2SO_3Na$. Ber. Na 6.91. Gef. Na 6.97.

Die Benzoylierung dieses Azofarbstoffes in ätzalkalischer Lösung gelingt nicht leicht, da die Lauge das Benzoat rasch wieder spaltet. Man gelangt jedoch sehr bequem zum Ziel, wenn man an Stelle der Natronlauge eine Natriumcarbonatlösung verwendet, die sehr viel überschüssige Soda enthält und daher die sofortige Aussalzung des in Wasser ziemlich löslichen Benzoats bewirkt. Man löst 1 g des Farbstoffes in 50 g 10-prozentiger Sodalösung setzt noch 10 g entwässerte Soda hinzu und versetzt unter kräftigem Umschütteln tropfenweise mit 2 g Benzoylchlorid. Die dunkelrote Lösung hellt sich rasch auf, und beim Abkühlen entsteht ein reichlicher Niederschlag, der abgesaugt und aus Alkohol krystallisiert wird. Das so gewonnene Benzoat bildet nach viermaliger Krystallisation glänzend orangegelbe Blättchen, welche bei 240° zusammensintern und bei 260—270° unter Dunkelfärbung schmelzen.

0.3763 g Sbst.: 0.0602 g Na_2SO_4.

$C_{20}H_{15}N_2O_3SO_3Na$. Ber. Na 5.18. Gef. Na 5.31.

Benzoylamino-hydrochinon-monomethyläther,



Zur Herstellung dieser Substanz wurde 1 g des eben beschriebenen benzoylierten Farbstoffs in 5 g Eisessig gelöst und die erwärmte Flüssigkeit nach und nach mit 0.5 g Eisenpulver versetzt. Das Reduktionsprodukt scheidet sich aus der Lösung auf Zusatz von Wasser als weißlicher Niederschlag aus, der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 55-prozentigem Alkohol weiße, platte Nadeln vom Schmp. 160° bildet. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwer dagegen in Äther und Ligroin.

0.1825 g Sbst.: 0.4631 g CO_2, 0.1807 g H_2O. — 0.1930 g Sbst.: 10.2 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{14}H_3NO_4$. Ber. C 69.13, H 5.39, N 5.78.
Gef. » 69.21, » 5.54, » 6.00.

Das Benzoat des Nitro-hydrochinon-monomethyläthers wurde nach der gleichen Methode reduziert und ergab ebenfalls weiße Blättchen oder platte Nadeln, deren Schmelzpunkt gleichfalls bei 160° lag. Die Identität der beiden Produkte wird dadurch bestätigt, daß der Schmelzpunkt einer Mischung von beiden unverändert bei 160° bleibt. Beide Produkte nehmen mit Natronlauge, besonders beim Erwärmen, wohl unter Zersetzung, eine gelbe Färbung an; wird diese Lösung mit Nitrit versetzt und angesäuert, so erhält man in beiden Fällen dieselbe gelbe Ausfällung, die sich mit Alkali braunrot färbt. Beide Produkte erzeugen beim Erhitzen mit alkalischer Silberlösung einen Silberspiegel. Ihre Gleichheit dürfte durch alle diese Eigenschaften genügend gekennzeichnet sein.

Anhang. Wir haben eine Anzahl von Derivaten des Hydrochinon-mono- und -dimethyläthers dargestellt, unter anderem den Thioharnstoff des Amino-hydrochinon-dimethyläthers. Dieser Thioharnstoff schmilzt nicht, wie A. Baeßler[1]) angibt, bei 109°, sondern erst bei 137°. Er wird durch konzentrierte Salzsäure in das entsprechende Senföl verwandelt, wir erhielten aber aus 20 g Substanz nur 4.5 g des letzteren. Ein Guanidinderivat scheint hierbei nicht zu entstehen, an seiner Stelle finden sich reichliche Mengen des Amino-hydrochinon-

[1]) Diese Berichte **17**, 2123 [1884]. [2]) Diese Berichte **40**, 3949 [1907].

dimethyläthers. Wahrscheinlich handelt es sich um ähnliche Reaktionshinderungen, wie sie von H. Kauffmann und W. Franck beim entsprechenden Resorcinderivat beobachtet wurden.

Das 2.5-Dimethoxy-phenylsenföl siedet unter 16 mm Druck bei 178—180° (unkorr.) und schmilzt nach dem Erstarren bei 33°.

0.2230 g Sbst.: 0.2641 g $BaSO_4$.

$C_9H_9NO_2S$. Ber. S 16.44. Gef. S 16.27.

Die Substanz ist nahezu weiß und zeigt im sichtbaren Spektrum keine Fluoreszenz. Schmilzt man sie mit Amino-hydrochinondimethyläther zusammen, so wird der Thioharnstoff zurückgebildet.

192. P. Jannasch und T. Seidel: Über die quantitative Verflüchtigung des Arsens aus Lösungen unter Reduktion des Arsenchlorids zu Arsenchlorür durch Hydrazinsalze.

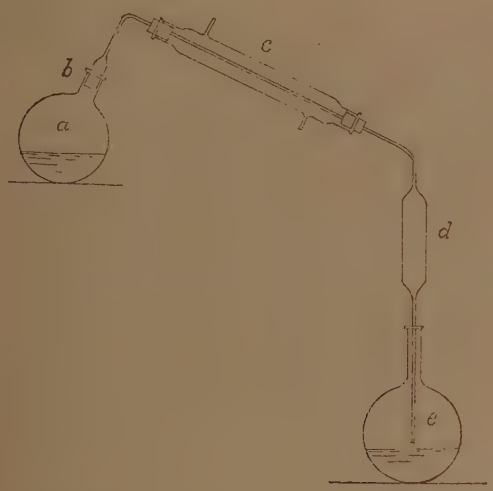
[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingeg. am 5. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Vor etwa drei Jahren zeigte der eine von uns mit E. Heimann, daß die Verflüchtigung des Arsens aus Lösungen bei Gegenwart von Hydrazinsulfat[1]) in einem Salzsäurestrome quantitativ gelingt. Wir wählten damals als erste derartige Trennung diejenige des Arsens von Eisen. Bei der nunmehrigen Anwendung dieser Methode auf weitere Arsentrennungen stellte es sich heraus, daß das neue Prinzip allgemein durchführbar war; nur verlief die Reaktion am Ende mehr oder weniger träge, so daß das quantitative Resultat der Arsenchlorid-Reduktion durchschnittlich eine Destillationszeit von 2—3 Stunden, in einigen wenigen Fällen sogar eine Doppeldestillation, erforderte. Nach vielen vergeblichen Versuchen zur Beschleunigung der vor sich gehenden Reduktion kamen wir auf den glücklichen Gedanken, den Metallsalzlösungen etwas Kaliumbromid bezw. Bromwasserstoffsäure hinzuzufügen, was uns einen vollkommenen Erfolg brachte, denn von jetzt ab brauchten wir zur vollständigen Verflüchtigung des Arsens höchstens eine Stunde zu destillieren, und eine wiederholte Destillation kam überhaupt nicht mehr in Frage. Weitergehend in unseren Überlegungen, stellten wir schließlich noch durch besondere Versuche fest, daß zur wirksamen Verflüchtigung des

[1]) Verhandlungen des Naturhistor.-medizin. Vereins zu Heidelberg, N. F. 9, 84 und im Auszuge Chem. Zentralbl. **1908, I,** 410.

Arsens der bisher ausschließlich benutzte Salzsäurestrom gar keine Rolle dabei spielt, sondern bei Vorhandensein der richtigen chemischen Reaktionsbedingungen die Destillation an sich den gleichen chemischen Effekt hat. Durch alle diese Beobachtungen wurden unsere Arsentrennungen praktisch ganz wesentlich verbessert, da sie jetzt in dem folgenden, höchst einfachen Destillier-Apparat ausgeführt werden konnten:



Derselbe besteht aus dem ca. $^3/_4$ l fassenden Rundkolben *a* mit dem Einschliff oder noch besser mit dem Außen-Überschliff *b*, dem 40 cm langen Liebig-Kühler *c*, der 50 ccm-Pipette *d* und der Vorlage *e* von ungefähr Litergröße. Destillieraufsatz, Kühlerrohr und Pipette hatten wir nur aus einem Stück anfertigen lassen, um recht sicher jeden mechanischen Verlust auszuschließen, die Pipette kann aber auch ebensogut in dichtem Rohranschluß an passender Stelle angefügt, desgleichen der Schliffaufsatz für sich eingerichtet werden. Unsere Methode hat vor allem den großen chemischen Vorteil, daß sowohl Destillat wie Destillationsrückstand frei von allen fremden, störenden Verbindungen bleiben. Mit dem Destillat kann auch direkt eine Titration der darin befindlichen arsenigen Säure vorgenommen werden, während im Rückstande jederzeit das unverbrauchte Hydrazinsalz, wenn es irgend welche Metallbestimmung benachteiligen sollte, leicht durch Salpetersäure zu beseitigen ist. Wir geben in dieser Mitteilung die neue Hydrazin-Methode nur in ihrer allgemeinen Ausführbarkeit an neben einer Reihe ausgewählter Analysen, um daran

die ausgedehnte Verwendungsweise des rationellen Verfahrens zu illustrieren. Bei der gleichzeitigen Bestimmung der das Arsen begleitenden Metalle haben wir eine so reiche Ausbeute an wertvollen analytischen Erfahrungen zu machen Gelegenheit gehabt, daß hierüber erst in einer demnächstigen ausführlichen Abhandlung die erforderlichen näheren Angaben geliefert werden können.

Die Arbeitsart gestaltet sich durchschnittlich folgendermaßen: Das Analysenmaterial wird mit wenig Wasser und Salzsäure[1]) in den Destillierkolben gespült, ein Volumen von 80—100 ccm Salzsäure (Dichte 1.19) hinzugefügt und nun mit 1 g Kaliumbromid (oder konzentrierter Bromwasserstoffsäure) nebst 3 g salzsaurem bezw. schwefelsaurem Hydrazin[2]) versetzt. Nachdem der Destillierkolben mit dem Kühler verbunden und die Vorlage mit etwa 200 ccm Wasser beschickt worden ist, erhitzt man zum Sieden und läßt bis auf ein kleines Volumen (25—30 ccm) abdestillieren, was im Mittel eine Stunde dauert. Dabei geht alles Arsen über, wie man sich unter Umständen leicht durch eine wiederholte Destillation überzeugen kann. Die Versuche haben gezeigt, daß das Abflußrohr nicht in die Flüssigkeit der Vorlage einzutauchen braucht, womit ein Zurücksteigen des Destillates vermieden wird. Sollte man trotzdem Bedenken hegen, daß hierdurch Minimalverluste entstehen könnten, so läßt man das Endrohr durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen eintreten, dessen zweite Bohrung mit einer wasserbeschickten Péligot-Röhre in Verbindung steht. Man kann sich alsdann vergewissern, daß alles Arsen von der Flüssigkeit der Hauptvorlage aufgefangen wurde. Da es aber nicht ausgeschlossen ist, daß einmal das Destillat die Mündung des Abflußrohres erreicht, wählten wir eben die angegebene Pipettenform, welche jedes nachteilige Zurücksteigen von Destillat sicher verhindert.

Im Destillat kann man das Arsen entweder als Arsentrisulfid oder, wie wir es stets getan haben, als Magnesiumpyroarseniat bestimmen. Man spült hierzu die Flüssigkeit in eine geräumige Porzellanschale, versetzt mit 30 ccm konzentrierter Salpetersäure, dampft auf dem Wasserbade ein und fügt am Schluß noch weitere 5—10 ccm Salpetersäure hinzu. Wenn fast alle Säure verflüchtigt ist, nimmt man den

[1]) Die Menge der hierzu nötigen Säure richtet sich natürlich nach der chemischen Natur des arsenbegleitenden Metalles.

[2]) Versuchsweise haben wir auch das Hydrazinhydrobromid statt des Hydrochlorids angewandt und wie es schien mit noch erhöhter Wirkung. Ob man insbesondere Hydrazinhydrochlorid oder das Sulfat nimmt, hängt wiederum von dem Verhalten der vorliegenden Metallsalzmischung ab. Die betreffenden Einzelheiten hierüber enthält unsere weiter oben in Aussicht gestellte ausführliche Abhandlung.

Salzrückstand mit Wasser auf und fällt das Arsen in bekannter Weise durch Magnesiamixtur.

Das Arsen kann auch direkt in dem Destillate nach der Methode von Györy[1]) titrimetrisch bestimmt werden. Hierzu wird dasselbe auf ca. 600 ccm verdünnt und unter Zusatz von einem Tropfen reiner Methylorange- (1:1000) so lange mit einer $^{n}/_{10}$-Kaliumbromatlösung (2.785 g $KBrO_3$ pro Liter) versetzt, bis eine vollständige Entfärbung eintritt. Ist die Oxydation aller arsenigen Säure zu Arsensäure wirklich erfolgt, so muß nunmehr ein hinzugegebener Tropfen einer $^{n}/_{10}$-Arsenigsäure-Lösung unter erneutem Zusatz eines Methylorange-Tropfens bleibende Rotfärbung zustande bringen als endgültiger Beweis, daß keine überschüssige Bromsäure in die Flüssigkeit hineingelangte. Hatte man mit der Bromatlösung zu stark übertitriert, so verschwindet zwar die rote Farbe des Methylorange, dafür tritt aber eine deutliche Gelbfärbung durch freigewordenes Brom auf.

Auch nach erfolgter Titration kann die Lösung als Kontrolle immer noch zur Bestimmung des Arsens auf gewichtsanalytischem Wege benutzt werden, alsdann kommt aber selbstverständlich die vorhin erwähnte Gegenprobe mit $^{n}/_{10}$-Arsenigsäure in Wegfall.

Die Bestimmung des im Rückstande befindlichen Metalles gestaltet sich einfach, und der jeweilig zu wählende Gang der Analyse ist leicht zu erkennen. Substanzen, die vorteilhaft als Sulfide zu bestimmen sind, können direkt in der verdünnten rückständigen Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gefällt werden, ohne daß man das Hydrazinsalz zu zerstören braucht. Bei Substanzen, die sich durch Hydrazin zu Metall reduzieren lassen, wie Au, Ag, Cu usw. wird der Destillationsrückstand eingedampft, um die Säure zu verjagen, mit Wasser aufgenommen und alkalisch gemacht usw., wobei man direkt die Metalle erhält. Wenn sich andere Bestimmungsarten empfehlen, bei denen die Anwesenheit der Hydrazinsalze hinderlich ist, zerstört man letztere durch Eindampfen des Destillationsrückstandes mit konzentrierter Salpetersäure. Es muß aber dabei beachtet werden, daß die Zerstörung der Hydrazinsalze unter heftiger Gasentwicklung und Aufschäumen vor sich geht, so daß man die Operation in einer bedeckten Schale vorzunehmen hat.

Analysen.

I. 0.3460 g met. Antimon wurden in Königswasser gelöst, die überschüssige Säure verjagt, mit 0.2474 g As_2O_3 (durch NO_3H zuvor oxydiert) zusammengebracht und in der beschriebenen Weise behandelt.

---

[1]) Fresenius' Ztschr. für analyt. Chem. **32**, 415 [1893].

Resultat: 0.1842 g Sb_2S_3, entsprechend 0.3458 g Antimon, und 0.3875 g $As_2O_7Mg_2$, entsprechend 0.2469 g As_2O_3.

II. 0.5330 g $SO_4Cu + 5H_2O$ und 0.3776 g (zu Arsensäure oxydierte) As_2O_3 ergaben: 0.1700 g Kupferoxyd (bestimmt nach der Hydrazinmethode), entsprechend 0.5333 g $SO_4Cu + 5H_2O$, und 0.5914 g $As_2O_7Mg_2$, entsprechend 0.3769 g As_2O_3.

III. 0.2907 g $HgCl_2$ und 0.5864 g (zu Arsensäure oxydierte) As_2O_3 ergaben: 0.2490 g HgS, entsprechend 0.2906 $HgCl_2$, und 0.9209 g $As_2O_7Mg_2$, entsprechend 0.5869 g As_2O_3.

IV. 0.2179 g Silber wurden in Nitrat übergeführt und von 0.3205 g (zu Arsensäure oxydierter) As_2O_3 getrennt. Resultat: 0.2179 g Silber (nach der Hydrazinmethode) und 0.5037 g AsO_7Mg_2, entsprechend 0.3210 g As_2O_3.

V. 0.4436 g $(NO_3)_2Pb$ wurden von 0.2232 g (zu Arsensäure oxydierter) As_2O_3 getrennt. Resultat: 0.4064 g SO_4Pb, entsprechend 0.4439 g $(NO_3)_2Pb$, und 0.3496 g $As_2O_7Mg_2$, entsprechend 0.2228 g As_2O_3.

VI. 0.2163 g Zinn wurden in Chlorid übergeführt und mit 0.2402 g (zu Arsensäure oxydierter) As_2O_3 zusammengebracht und darauf getrennt.

Resultat: 0.2746 g SnO_2, entsprechend 0.2163 g Sn, und 0.2401 g As_2O_3 (durch Titrieren).

VII. 0.3938 g Bi wurden in Nitrat übergeführt und von 0.2474 g As_2O_3 (zu Arsensäure oxydiert) getrennt.

Resultat: 0.3392 g Bi_2O_3, entsprechend 0.3041 g Bi und 0.2472 g As_2O_3 (durch Titrieren).

VIII. 0.1624 g Gold wurde in Königswasser gelöst und zur Trockne eingedampft mit 0.2337 g (zu Arsensäure oxydierter) As_2O_3 zusammengebracht und darauf getrennt. Gefunden: 0.1622 g Gold (durch Fällung mit Hydrazin) und 0.3666 g $As_2O_7Mg_2$, entsprechend 0.2336 g As_2O_3.

IX. 0.2662 g Cd wurden in Nitrat übergeführt und von 0.2474 g (zu Arsensäure oxydierter) As_2O_3 getrennt. Gefunden: 0.3054 g CdO, entsprechend 0.2673 g Cd, und 0.2482 g As_2O_3 (bestimmt durch Titrierung).

X. 0.2722 g eines Präparats von PO_4H_2K (dessen Gehalt an P_2O_5 zu 51.81 % bestimmt wurde) wurden von 0.3365 g As_2O_3 (zu Arsensäure oxydiert) getrennt. Gefunden: 0.2212 g $P_2O_7Mg_2$, entsprechend 51.82 % P_2O_5, und 0.5272 g $As_2O_7Mg_2$, entsprechend 0.3360 g As_2O_3.

XI. 0.2298 g vanadinsaures Ammonium wurden mit 0.2474 g (zu Arsensäure oxydierter) As_2O_3 zusammengebracht und das As abdestilliert. Die Vanadinsäure wurde nach Zerstörung des Hydrazinsalzes mit MnO_4K titriert und zu 0.2298 g gefunden. Im Destillat wurden 0.3873 g $As_2O_7Mg_2$ bestimmt, entsprechend 0.2468 g As_2O_3.

Hervorheben möchten wir hier nur noch aus unseren analytischen Aufzeichnungen die Wägung des Antimons als Sb_2S_3 in einem besonderen, von uns konstruierten, geschlossenen Glas-Gooch-Tiegel mit Zu- und Ableitungsrohr für dessen Erhitzung im Kohlensäurestrom im Oval-Nickelofen[1]); ferner die leichte Verdampfbarkeit des

[1]) P. Jannasch, Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse, II. Aufl., S. 266.

Antimons auf dem Wasserbade in seiner salzsauren Lösung bei gleichzeitiger Gegenwart von Hydrazinsalzen, weil alsdann das Metall nur in der Form des Chlorürs vorliegt; weiterhin die Wägung des Quecksilbersulfids ohne vorherige Schwefelkohlenstoff-Behandlung im obigen Tiegel und endlich die vorteilhafte Fällung des Zinns mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd bei Vorhandensein einer reichlichen Menge von Ammoniumnitrat, sowie die sehr bequeme Ausscheidung des Silbers in natronalkalischer Lösung durch Hydrazinsulfat, nachheriger unmittelbarer Veraschung des noch feuchten Niederschlags samt Filter und Wägung als metallisches Silber, welche Silberbestimmungsmethode wir der Ausfällung als Chlorid entschieden vorziehen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, April 1910.

193. Alfred Stock: Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen.

7. Mitteilung[1]): Über das sog. Phosphorpentasulfid, $P_4S_{10}(P_2S_5)$.

[Experimentell bearbeitet von Berla Herscovici.]

(Eingegangen am 4. April 1910.)

Auch das sog. Phosphorpentasulfid, obwohl seit nahezu 70 Jahren bekannt, ist bis jetzt, wie die von den verschiedenen Autoren für seinen Schmelzpunkt angegebenen Zahlen beweisen, noch niemals wirklich rein dargestellt worden. Berzelius, sein Entdecker, gewann es (1842) durch die explosionsartig verlaufende Reaktion zwischen farblosem Phosphor und Schwefel bei 100°, Kekulé (1854) durch Erwärmen von rotem Phosphor und Schwefel in einer Kohlendioxydatmosphäre, Ramme (1879) durch Erhitzen einer Schwefelkohlenstofflösung von Phosphor und Schwefel auf 210°, Dervin (1884) aus P_4S_3 und S, Isambert (1886) durch Belichten einer Lösung der letztgenannten beiden Stoffe in Schwefelkohlenstoff, Stock und v. Schönthan (1905) endlich aus einer mit etwas Jod versetzten Lösung von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei 120°.

Für die Reinigung der Rohprodukte hat man meist nach dem Vorgang von V. und C. Meyer (1879) die fraktionierte Destillation

[1]) Vergl. die vorigen Mitteilungen über P_4S_3 und P_4S_7 (diese Berichte **43**, 150 und 414 [1910]), auf welche hier, was Arbeitsmethoden, Apparate und Reinigung der Ausgangsmaterialien betrifft, verwiesen sei.

angewendet[1]). Die genaue Beobachtung der Schmelzkonstanten, auch bei diesem Sulfid das brauchbarste Kriterium für die Reinheit, zeigte, daß die Reindarstellung des P_4S_{10} viel schwieriger ist, als man bisher annahm. Um eine dafür geeignete Methode auszuarbeiten, stellten wir wieder zunächst eine ganze Reihe von Versuchen an, deren Bedingungen in systematischer Weise gegeneinander verändert wurden. Hier seien nur ihre Resultate kurz wiedergegeben.

Wir benutzten das Kekulésche Verfahren, Erhitzen von rotem Phosphor mit Schwefel, welches sich wegen seiner Einfachheit für die Gewinnung größerer Sulfidmengen besonders empfiehlt. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn man die Mengen der beiden Elemente fast genau der Formel P_2S_5 entsprechend wählt, das Reaktionsgemisch unter Druck auf Rotglut erwärmt und das Rohsulfid wiederholt aus siedendem Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Ein größerer, etwa 10 % übersteigender Überschuß an Schwefel erwies sich als durchaus ungünstig: offenbar ist das P_4S_{10} noch nicht das schwefelreichste Phosphorsulfid. Als wir Phosphor mit der fünffachen Menge Schwefel (d. i. etwa P : 5 S) auf ca. 700° erhitzten, entstand ein Produkt, welches beim Abkühlen zu einer glasähnlichen Masse von Bernsteinfarbe erstarrte, erst nach mehreren Tagen undurchsichtig wurde und an Schwefelkohlenstoff fast nichts abgab.

Vorschrift für die Darstellung des P_4S_{10}: Man mengt 100 Teile mit Natronlauge gereinigten roten Phosphor innig mit 260 Teilen Schwefel (2 P auf 5 S mit ca. 1 % Überschuß an Schwefel), bringt die Mischung, genau wie es bei der Darstellung des P_4S_3 beschrieben wurde[2]), in Portionen von 30—40 g zur Reaktion und erhitzt sie bis zum Destillieren. Das erkaltete Produkt wird grob zerkleinert und in Röhren aus Jenaer Glas gebracht. Man evakuiert diese mit der Wasserluftpumpe, schmilzt sie zu und erwärmt sie, mit Sand umgeben, in verschraubten Eisenrohren einige Stunden lang auf etwa 700°. Die Glasrohre werden nach dem Erkalten zerschlagen, ihr Inhalt wird gepulvert und im Extraktionsapparat aus siedendem Schwefelkohlenstoff (ca. 300 ccm auf 50 g Sulfid) umkrystallisiert. Das ausfallende Sulfid krystallisiert man noch zweimal in derselben Art aus Schwefelkohlenstoff um und trocknet die hellgelben Krystalle dann bei 100° im Wasserstoffstrom. Unterläßt man das Erhitzen des Rohprodukts unter Druck, so ist das Umkrystallisieren öfter zu wiederholen, ehe ein reines Präparat erzielt wird. Die Ausbeute beträgt etwa 60 % des Ausgangsmaterials.

Die Schmelzkonstanten des reinen Sulfids sind 286—288—290°[3]); bei dem nur einmal umkrystallisierten Material sind sie etwa

---

[1]) Vergl. z. B. die Vorschrift von H. Biltz und W. Biltz in »Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie«, 1907, S. 78.

[2]) 5. Mitteilung, diese Berichte **43**, 153 [1910].

[3]) In der Literatur finden sich dafür die (unkorrigierten) Werte 274—276°.

276—278—284°, bei dem zweimal krystallisierten 280—284—289°. Die Schmelzen sind rotbraun gefärbt.

P_4S_{10}. Ber. P 27.92, S 72.08.
Gef. » 27.9, 27.9, » 72.1, 72.0.

Das unscharfe Schmelzen der Krystalle erklärt sich, wie bei den anderen Phosphorsulfiden, dadurch, daß sie bei höherer Temperatur eine teilweise Zersetzung erleiden. Weiteres Krystallisieren aus Schwefelkohlenstoff ändert ihre Eigenschaften nicht; ein zehnmal umkrystallisiertes Sulfid schmolz ebenfalls bei 286—288—290°. P_4S_{10} zersetzt sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr merklich; ein drei Monate im evakuierten Rohr aufgehobenes Produkt zeigte die Schmelzkonstanten 281—283—290°. Längere Zeit aufbewahrte Präparate müssen also vor der Verwendung einige Male umkrystallisiert werden.

Den Siedepunkt [nach Hittorf (1865) 530°, Goldschmidt (1882) 519° bei 734 mm, Isambert (1886) 520°, Mai (1891) 332—340° bei 11 mm, v. Recklinghausen (1893) 524°] fanden wir zu 513—515° bei 760 mm. Die Schmelzkonstanten des wieder abgekühlten Produkts waren 275—279—285°, ein Beweis dafür, daß es sich bei der hohen Temperatur erheblich zersetzt hatte. Die Dichte beträgt 2.09 bei 17°. Die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ist 1 : 450 bei Zimmertemperatur, 1 : 550 bei 0°, 1 : 1200 bei —20°.

Die Löslichkeit in siedendem Schwefelkohlenstoff wurde früher[1]) zu ca. 1 : 200 bestimmt, ihre genaue Feststellung macht wegen der allmählich fortschreitenden Zersetzung des Sulfids Schwierigkeiten. Kühlt man eine Schwefelkohlenstofflösung, die durch längeres Sieden bei Gegenwart überschüssigen Sulfids erhalten ist, auf Zimmertemperatur ab, so bleibt mehr Substanz gelöst, als der oben angeführten Löslichkeit des P_4S_{10} entspricht. Wir fanden z. B. die so nach 12-stündigem Kochen ermittelte Löslichkeit zu 1 : 220, bei 0° zu 1 : 270, bei —20° zu 1 : 350. Die beim Abkühlen der heißen Lösung ausfallenden Krystalle zeigten die Schmelzkonstanten des reinen P_4S_{10}, das beim Eindampfen der Lösung hinterbleibende Sulfid schmolz dagegen bei 261—270—282°.

Frisch dargestellte Krystalle sind fast geruchlos; beim Liegen an freier Luft entwickeln sie allmählich Schwefelwasserstoff. Wasser greift sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Hitze schneller an. Natronlauge löst sie in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte langsam auf.

---

[1]) Stock und Thiel, diese Berichte **38**, 2727 [1905].

Die Frage, welche Formel dem sogenannten Phosphorpentasulfid zukommt, ist nicht so einfach zu beantworten, wie bei den anderen Phosphorsulfiden. Anhaltspunkte für seine Molekulargröße geben die Bestimmungen seiner Dampfdichte und der Siedepunkte seiner Lösungen in Schwefelkohlenstoff. Nach der letzteren Methode fand ich gemeinsam mit K. Thiel[1]) das Molekulargewicht etwa doppelt so groß (482, 449, 491), wie es die Formel P_2S_5 verlangt (222). Ich habe die Messungen in derselben Weise wie früher noch einmal mit W. Scharfenberg wiederholt[2]) und bei den vollkommen einwandfrei verlaufenen Bestimmungen die Zahlen 415, 438, 436 erhalten. Zweifellos also hat das sogenannte Phosphorpentasulfid in Schwefelkohlenstofflösung das der Formel P_4S_{10} zukommende Molekulargewicht. Es ist danach, weil eine besondere assoziierende Wirkung des Schwefelkohlenstoffes auf darin gelöste Substanzen noch in keinem Falle festgestellt worden ist, äußerst wahrscheinlich, daß auch das feste Sulfid als P_4S_{10} (Tetraphosphordekasulfid) aufgefaßt werden muß. Allerdings fanden V. und C. Meyer[3]) die Dampfdichte des sogenannten Phosphorpentasulfides bei Dunkelrotglut fast genau der Formel P_2S_5 entsprechend (7.63 und 7.67; ber. 7.67); in früheren Mitteilungen[4]) habe ich aber gezeigt, daß die Dampfdichte dieses Sulfides außerordentlich von der Temperatur abhängt. Die aus den Dampfdichten berechneten Molekulargewichte sind:

bei 600°	650°	700°	750°	800°	850°	900° und darüber
208	196	185	161	144	141	ca. 135

statt des für P_2S_5 berechneten Wertes 222. Die Änderung der Zahlen mit der Temperatur spricht, wie die graphische Darstellung besonders deutlich erkennen läßt (vergl. diese Berichte **41**, 369 [1908]), dafür, daß die Dampfdichte bei Temperaturen unter 600° über die für P_2S_5 berechnete hinausgeht, daß also auch der Dampf des sogenannten Phosphorpentasulfides größere Moleküle, wohl von der Formel P_4S_{10}, enthält. Leider sind Dampfdichtebestimmungen nach den üblichen Methoden bei niedrigeren Temperaturen als 600° nicht mehr auszuführen[5]). Bei 600° entspricht die Dampfdichte etwa der Formel

---

[1]) Diese Berichte **38**, 2727 [1905].

[2]) Vergl. Scharfenberg, Inauguraldissertation, Berlin 1906, S. 28 u. 29.

[3]) Diese Berichte **12**, 609 [1879].

[4]) Mit Scharfenberg, diese Berichte **41**, 561 [1908] und mit v. Bezold, diese Berichte **41**, 659 [1908].

[5]) Möglicherweise werden sich Molekulargewichtsbestimmungen am flüssigen Sulfid (z. B. nach Eötvös) vornehmen lassen.

P_2S_5, und darum fanden V. und C. Meyer den Wert, welchen die bis dahin nur aus der prozentischen Zusammensetzung hergeleitete Formel des »Phosphorpentasulfides« verlangte. Daß der Dampf des Sulfides schon bei Temperaturen, welche den Siedepunkt wenig übersteigen, größtenteils zerfallen ist, geht aus den früheren Versuchen über die Destillation des Körpers unter wechselnden Bedingungen[1]) hervor. Schlägt man die Dämpfe durch intensive Abkühlung sehr rasch nieder, so kondensiert sich fast kein P_4S_{10}, während es bei langsamerem Destillieren die Hauptmenge des Kondensates ausmacht. Es scheint, als ob die beim Verdampfen des sogenannten Pentasulfides gebildeten Substanzen beim Abkühlen wieder mit großer Geschwindigkeit P_4S_{10} regenerieren. Ob die komplizierten, auffallend leicht in Schwefelkohlenstoff löslichen Sulfidgemische, welche beim schnellen Kondensieren der Dämpfe entstehen, auch ein Sulfid von der Formel P_2S_5 enthalten, konnte früher nicht entschieden werden, da unsere Kenntnisse der übrigen Phosphorsulfide noch so unsicher waren. Nachdem nun wenigstens die drei bekannten Sulfide genauer untersucht sind, wird man an die Lösung dieser Frage mit größerer Aussicht auf Erfolg herangehen können.

Die folgende Tabelle vergleicht die Eigenschaften der drei Phosphorsulfide:

	P_4S_3	P_4S_7	P_4S_{10}
Farbe als feste Substanz	gelb	fast weiß	gelb
Farbe als Schmelze b. 300°	bräunlichgelb	blaßgelb	rotbraun
Dichte bei 17°	2.03	2.19	2.09
Schmelzkonstanten (korr.)	171—171.5—172.5°	305-308—310°	286-288—290°
Siedepunkt bei 760 mm	407—408°	523°	513-515°
Löslichkeit in CS_2 bei 17°	1 : 1	1 : 3500	1 : 450
» » » » 0°	1 : 3.7	1 : 20000	1 : 550
» » » » -20°	1 : 9	—	1 : 1200
» in Benzol b. 17°	1 : 40	—	—
Durch kaltes Wasser .	kaum angegriffen	ziemlich leicht zersetzt	langsam zersetzt
Beim Aufbewahren . .	kaum zersetzt	beständig	deutlich zersetzt

Es ist bemerkenswert, wie das P_4S_7 in allen seinen Eigenschaften und Konstanten aus der durch die Bruttozusammensetzung gegebenen Folge der drei Sulfide herausfällt. Das erleichtert die Trennung der letzteren und damit die Fortsetzung der gesamten

[1]) Stock und Thiel, diese Berichte **38**, 2719 [1905], sowie Stock und Scharfenberg, diese Berichte **41**, 558 [1908].

Untersuchung, deren Ziele, soweit sie vorauszusehen sind, die Erforschung der sicherlich noch existierenden anderen Phosphorsulfide, das Studium der bei niedrigen Temperaturen zwischen den verschiedenen Phosphorschwefelverbindungen eintretenden Reaktionen und Versuche zur Aufklärung der Konstitution der einzelnen Sulfide bilden.

Breslau, Technische Hochschule.

194. H. Rupe und J. Bürgin: Die Reduktion des Pulegensäure-Esters.

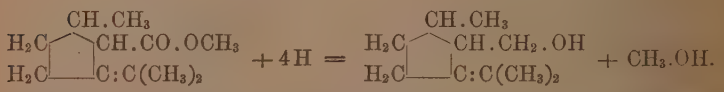
(Eingegangen am 31. März 1910.)

Vor kurzem[1]) wurde mitgeteilt, daß in unserem Laboratorium Versuche angestellt worden sind, einen möglichst stark drehenden optisch aktiven primären Alkohol darzustellen. Unter anderem kamen wir so zu einem Alkohol aus der von Wallach entdeckten Pulegensäure, doch zeigte er leider nur ein sehr geringes Drehungsvermögen. Es seien nachfolgend die Darstellung und die Eigenschaften dieses Körpers beschrieben.

Pulegensäure.

Die Säure wurde im allgemeinen nach der Wallachschen Vorschrift[2]) gewonnen. Es wurde nur die Änderung getroffen, daß das möglichst vom Wasser befreite Pulegon-Dibromid tropfenweise zu der kochenden Lösung von Natrium in Methylalkohol gefügt wurde, dann kochte man noch 5 Stunden. Wir erhielten so aus 100 g Pulegon 60.4 g reine Pulegensäure vom Sdp. 144—146° unter 9 mm, dies sind 55 % der Theorie. Der Methylester der Säure wurde nach Wallach und Meyer[3]) dargestellt, Sdp. 98—101° unter 10 mm Druck, die Ausbeute läßt viel zu wünschen übrig.

Primärer Alkohol aus Pulegensäureester[4]).



Eine Lösung von 15.4 g Pulegensäure-Methylester in 55 g absolutem Äthylalkohol wurde ziemlich rasch zu 15 g Natrium-Stückchen, die sich in einem Kolben mit großem Rückflußkühler befanden, zufließen gelassen. Nach

---

[1]) Ann. d. Chem. **369**, 313 [1909].

[2]) Wallach, Ann. d. Chem. **289**, 337 [1896]; **300**, 259 [1898]; **327**, 125 [1903]. [3]) Ann. d. Chem. **327**, 126 [1903].

[4]) Die ersten Reduktionsversuche sind schon in unserem Laboratorium von Lichtenhan und Busolt ausgeführt worden.

beendigter Reaktion kochte man noch einige Stunden im Ölbade, bis alles Natrium verbraucht war, versetzte mit Wasser und destillierte das Reduktionsprodukt samt dem Äthyl- und Methylalkohol mit Wasserdampf über. Der unveränderte Pulegensäureester wird bei dieser Gelegenheit verseift. Das Destillat wurde nach dem Sättigen mit Kochsalz mit Äther ausgezogen, der Äther mit Pottasche getrocknet.

Nach mehrfach wiederholtem Durchfraktionieren zeigte der neue Alkohol (den man vielleicht als Pulegen- oder primären Pulegylalkohol bezeichnen könnte) den Sdp. 105—105.5° unter 10.5 mm Druck. Die Ausbeute beträgt 65 % der Theorie.

0.2478 g Sbst.: 0.7064 g CO_2, 0.2588 g H_2O. — 0.1980 g Sbst.: 0.5650 g CO_2, 0.2110 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O$. Ber. C 77.85, H 11.77.
Gef. » 77.74, 77.84, » 11.67, 11.90.

Der neue Alkohol bildet ein ziemlich dickflüssiges, farbloses Öl. $d_{20} = 0.9296$. $n_{20}^{D} = 1.48074$. Mol.-Ref. Ber. (1[illegible]) 47.15. Gef. 47.16.

$$\alpha_{20}^{D} = -1.59^{0}. \quad [\alpha]_{20}^{D} = -1.70^{0}.$$

Der Alkohol ist linksdrehend.

Die bei der Dampfdestillation im Destillierkolben als Natriumsalz zurückbleibende Säure wurde als ein unter 10 mm Druck bei 144—148° siedendes Öl erhalten. Da dies möglicherweise eine hydrierte Säure sein konnte, so wurden zum Vergleiche aus reiner Pulegensäure und aus der bei der Reduktion zurückgewonnenen Säure die *p*-Toluidin-Derivate dargestellt. Die Chloride (mit Phosphortrichlorid erhalten) wurden in Pyridinlösung mit *p*-Toluidin über Nacht stehen gelassen. Dann wurde mit Wasser versetzt, abgesogen und nach dem Waschen mit Wasser aus heißem Alkohol unter Zusatz einiger Wassertropfen umkrystallisiert. Weiße, feine Nadeln vom Schmp. 144°; beide Säuren lieferten denselben Körper. (Mischschmp. 144°.) Die Pulegensäure war also nicht hydriert worden.

Acetylester. 10 g des Alkohols aus Pulegensäure wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid 1 Stunde gekocht, dann wurde sogleich unter vermindertem Drucke fraktioniert. Der reine Ester siedet unter 9.5 mm Druck bei 110.5—111.5°. Ziemlich dünnflüssiges, farbloses Öl von sehr angenehmem, fruchtartigem Geruche.

0.1640 g Sbst.: 0.4417 g CO_2, 0.1551 g H_2O. — 0.1371 g Sbst.: 0.3684 g CO_2, 0.1273 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O_2$. Ber. C 73.46, H 10.21.
Gef. » 73.62, 73.27, » 10.56, 10.31.

Benzoylester. 7 g Pulegylalkohol wurden in reinem Pyridin gelöst, dazu ließ man unter Eiskühlung 7 g Benzoylchlorid tropfen. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Öl in Äther

aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen. Der Benzoylester ist ein farbloses, zähflüssiges, geruchloses Öl; er siedet unter 9.5 mm Druck bei 186.5—187.5°.

0.1306 g Sbst.: 0.3784 g CO_2, 0.0987 g H_2O.

$C_{17}H_{22}O_2$. Ber. C 79.07, H 8.53.
Gef. » 79.02, » 8.46.

Basel, Universitätslaboratorium.

---

195. S. Tanatar: Beryllium-formiate.

(Eingegangen am 11. März 1910.)

Beim Lösen des Berylliumcarbonats in überschüssiger, verdünnter oder sogar wasserfreier Essigsäure, Propionsäure und Isobuttersäure entstehen nur basische Salze. Im Falle der Einwirkung der wasserfreien Säuren bekommt man die Salze von der Zusammensetzung Be_4OR_6. Um normale Salze zu erhalten, muß man die Salze Be_4OR_6 in zugeschmolzenen Röhren mit dem Gemische der wasserfreien Säuren mit ihren Anhydriden erhitzen. So habe ich normales Berylliumacetat[1]) und -propionat[2]) dargestellt. Anders verhält sich Ameisensäure. Aus der Lösung des Berylliumcarbonats in 90-prozentiger Säure bekommt man nach Abdampfen und Trocknen bei 100—110° oder im Exsiccator das normale Formiat, das nach dem Benetzen mit Salpetersäure und Glühen 24.77, 24.61, 24.62 % Berylliumoxyd hinterläßt. Theoretisch muß der Glührückstand des Salzes $Be(CHO_2)_2$ 25.32 % betragen. Dasselbe Salz erhält man durch Lösung des Berylliumcarbonats in 50-prozentiger Ameisensäure. Der Gehalt an BeO wurde zu 25.55 % und 25.05 % gefunden. Normales Berylliumformiat löst sich nicht in organischen Lösungsmitteln, ebenso wenig wie normales Berylliumacetat. Erst beim langen Kochen in wäßriger Lösung wird es mehr oder minder hydrolysiert. Nach dem Abdampfen habe ich Salze bekommen, deren Berylliumgehalt zwischen den theoretischen Werten für Salze $Be(CHO_2)_2$ und $Be_4O(CHO_2)_6$ lag. Beim Erhitzen unter vermindertem Druck (30—35 mm) zersetzt sich das normale Berylliumformiat teilweise.

---

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. (russisch) **1904**, 82—86. Später hat Steinmetz (Chem. Zentralbl. **1907**, II, 528) dieses Salz auf dieselbe Weise bekommen, wie ich beschrieben habe.

[2]) Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **1907**, 938; Chem. Zentralbl. **1908**, I, 102.

Dabei sublimiert das basische Salz $Be_4O(CHO_2)_6$ [1]). BeO gefunden 30.7 %, Theorie 31.12 %.

Die Lösung dieses basischen Salzes im Wasser hinterläßt beim Abdampfen einen dicken Gummi, der bei 130° zu einer amorphen zerreiblichen Masse eintrocknet, dessen Glührückstand ebenfalls

30.35—30.60 %

beträgt.

Dasselbe gummiartige basische Salz $Be_4O(CHO_2)_6$ gewann ich durch Kochen der wäßrigen Lösung des normalen Berylliumformiats mit der berechneten Menge von Berylliumcarbonat [2]). Das bei 130° getrocknete Salz sublimiert beim Erhitzen unter 30—35 mm Druck ohne Änderung der Zusammensetzung.

Odessa, Chem. Laboratorium der Universität, $\frac{\text{22. Februar}}{\text{7. März}}$ 1910.

196. H. Rupe und H. Proske: Über Kohlenwasserstoffe aus ω-Brom-styrol und die Darstellung von γ-Phenylbuttersäure.

(Eingegangen am 20. April 1910.)

Grignard [3]) und besonders auch Houben [4]) haben darauf hingewiesen, daß bei der Bereitung der Alkylmagnesiumhaloide als Nebenprodukte Kohlenwasserstoffe auftreten können, in um so größerer Menge, je größer der mit dem Halogen verbundene Komplex ist. So gibt z. B. Isohexyljodid bis zu 50% Dihexyl.

Rupe und Bürgin [5]) fanden vor kurzem, daß bei der Einwirkung von Magnesium auf Cinnamylchlorid (»Styrylchlorid«) nur eine verhältnismäßig kleine Menge des einfachen Kohlenwasserstoffes: 1.6-Diphenyl-hexadien-1.5 entsteht; die Reaktion verläuft hauptsächlich so, daß ein Mol. des Grignardschen Salzes sich an die Doppelbindung eines zweiten Moleküls anlagert, so daß nach Zersetzung der Magnesiumverbindung der Kohlenwasserstoff mit verzweigter Kette, das 1.4-Diphenyl-1-äthyl-buten-3, sich bildete. Es scheint deshalb nicht ohne Interesse zu sein, das Verhalten anderer ungesättigter

---

[1]) Dasselbe Verhalten zeigt auch das normale Berylliumacetat; es sublimiert beim Erhitzen das basische Salz $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$.

[2]) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **39**, 937 [1907].

[3]) Grignard, Ann. chim. phys. [7] **24**, 453 [1901].

[4]) Houben, diese Berichte **36**, 3084 [1903].

[5]) Rupe und Bürgin, diese Berichte **43**, 177 [1910].

Magnesiumhalogenverbindungen zu untersuchen. Grignard hat gezeigt, daß Allyljodid sich anders als die gesättigten Halogenverbindungen verhält, indem hier zur Hälfte eine Verbindung C_3H_5MgJ, C_3H_5J entsteht, welche nicht mehr die Reaktionsfähigkeit der Organomagnesiumverbindungen besitzt. Houben[1]) fand, daß auch Allylchlorid und -bromid sich so verhalten. Andererseits ist es in letzter Zeit gelungen[2]), eine quantitative Ausbeute an Alkoholen der Allylreihe zu erhalten, bei gleichzeitiger Einwirkung von Allylbromid und Carbonylverbindung auf Magnesium in Äther.

Wir haben zunächst das ω-Brom-styrol nach Grignard behandelt.

Zu 9.3 g Magnesiumspänen in 100 g Äther ließ man langsam 67 g ω-Bromstyrol (dargestellt nach Fittig und Binder[3]) oder Nef[4]) (200 g Zimtsäure lieferten 70.5 g reines, unter 12 mm Druck bei 90° konstant siedendes Bromstyrol) zutropfen. Hat man vorher etwa die Hälfte des Magnesiums nach Baeyer und Villiger aktiviert, so verläuft die Reaktion, wenn man den Kolben durch Umwickeln mit einem Tuche vor Wärmeverlust etwas schützt, ganz glatt. Man zersetzt mit eiskalter, 15-prozentiger Schwefelsäure und trocknet den Äther über Chlorcalcium.

Bei der Destillation unter 12 mm Druck gehen bei 36° 21 g eines stark lichtbrechenden Öles über. Es siedet unter gewöhnlichem Drucke bei 145—146°, ist also reines Styrol. Mit Brom lieferte es das von Zincke[5]) beschriebene Dibromid; es schied sich aus Alkohol in schönen, schneeweißen Blättchen vom angegebenen Schmp. 74—74.5° ab.

Nach dem Abdestillieren des Styrols unter vermindertem Drucke hinterblieb im Kolben ein fester Körper (7.2 g). Er wurde zur Reinigung zuerst aus Äther, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Perlmutterglänzende Tafeln, die bei 147—148° schmelzen. Der Körper war demnach 1.4-Diphenyl-butadien.

Als der Kohlenwasserstoff in Chloroformlösung mit Brom behandelt wurde, fiel zuerst in geringer Menge ein schwerer löslicher Körper aus, er zeigte den Schmp. 236° (unter Schwärzung) nach dem Umkrystallisieren aus heißem Chloroform, war also Diphenylbutadien-tetrabromid[6]). Aus

[1]) Houben, diese Berichte **36**, 2898 [1903].

[2]) Jaworsky, Chem. Zentralbl. **1908**, II, 1412; Tarassow, Chem. Zentralbl. **1910**, I, 739; Kusjmin, Chem. Zentralbl. **1910**, I, 739; Grischkewitsch-Trochimowski, Chem. Zentralbl. **1910**, I, 739; Ryschenko, Chem. Zentralbl. **1910**, I, 1143.

[3]) Fittig und Binder, Ann. d. Chem. **195**, 140.

[4]) Nef, Ann. d. Chem. **308**, 267.

[5]) Zincke, Ann. d. Chem. **216**, 288.

[6]) Rebuffat, Gazz. chim. Ital. **15**, 107 [1885]; **20**, 154 [1890].

dem Chloroform-Filtrate schied sich beim Einengem das Dibromid in schönen langen weißen Nadeln aus; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol besaßen sie den von Thiele und Schleußner[1]) gefundenen Schmelzpunkt von 149°.

Bei der Einwirkung von ω-Styrolbromid auf Magnesium in Äther entsteht also in größerer Menge eine normale Magnesiumhalogenverbindung; nur ein verhältnismäßig kleiner Teil dieser letzteren setzt sich mit einem zweiten Mol. Bromstyrol um unter Bildung des Kohlenwasserstoffes Diphenyl-butadien:

$$C_6H_5.CH:CH.MgBr. + Br.CH:CH.C_6H_5 = C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C_6H_5 + MgBr_2.$$

2. Über die Darstellung von γ-Phenyl-buttersäure.

Phenylbuttersäure war bisher nur ziemlich schwer zugänglich. Gewöhnlich hatte man zuerst Phenyl-paraconsäure darzustellen und diese in Phenyl-β, γ-crotonsäure zu verwandeln; dann reduzierte man mit Natriumamalgam zur Phenylbuttersäure[2]).

Sehr bequem und ohne Zeitverlust gewinnt man diese Säure (deren Menthylester untersucht werden soll), wenn man von dem nach Rupe und Bürgin[3]) leicht zu erhaltenden 1-Phenyl-3-brompropan ausgeht, dieses mit Magnesium kombiniert und mit Kohlendioxyd behandelt:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.Br \longrightarrow C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.Mg.Br \xrightarrow{CO_2} C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.COOMgBr \xrightarrow{H_2O} C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.COOH + Mg(OH)Br$$

γ-Phenyl-buttersäure.

Zu 3.6 g Magnesiumspänen (aktiviert) in 80 g Äther läßt man einige Tropfen des Phenylbrompropans fließen und kocht auf dem Wasserbade, bis die Reaktion einsetzt; sie geht dann, indem man das Bromid zutropfen läßt (im ganzen 30 g), ohne äußere Wärmezufuhr weiter. Nachdem man schließlich noch eine halbe Stunde gekocht hat, leitet man in die gut abgekühlte Lösung einen langsamen Strom sorgfältig getrockneter Kohlensäure ein. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als schwere, zähe, graue Masse ab. Man zersetzt mit eisgekühlter verdünnter Schwefelsäure und schüttelt die abgehobene Ätherschicht erschöpfend mit 15-prozentiger Natronlauge aus. Nach dem Ansäuern fällt ein Teil der Phenylbuttersäure in weißen Flocken aus; man extrahiert mit Äther, trocknet mit geglühtem Glaubersalz

---

[1]) Thiele und Schleußner, Ann. d. Chem. **306**, 198 [1899].

[2]) Fittig und Jayne, Ann. d. Chem. **216**, 97 [1882]; Kipping und Hill, Journ. Chem. Soc. **75**, 144 [1899].

[3]) Rupe und Bürgin, l. c. S. 177.

und destilliert das Lösungsmittel ab. Die Säure scheidet sich in weißen, fettig glänzenden Blättchen aus; sie zeigen sogleich den Schmp. 52°, sind also vollkommen rein (Fittig und Wolf: 51.7°).

Die Ausbeute beträgt 15 g = 58% der Theorie. Daß bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Magnesiumhalogenverbindungen allerlei Nebenreaktionen statthaben, ist von Schröter[1]) gezeigt worden.

Wir sind mit der Ausführung von Synthesen mit Brom-styrol, Vinylbromid, Crotyljodid usw. beschäftigt und bitten, uns dies Gebiet für kurze Zeit überlassen zu wollen.

Basel, Universitäts-Laboratorium.

---

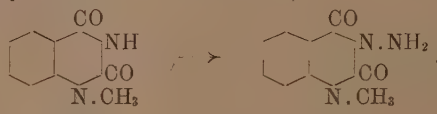
197. Franz Kunckell: Über die Konstitution des 3-Amino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolins und einige Derivate desselben.

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 12. April 1910.)

Daß bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2.4-Diketo-tetrahydrochinazolin[2]) die in 3 stehende Imidgruppe durch :N.NH_2 ersetzt wird, habe ich nach zwei Methoden bewiesen. Einmal mit Hilfe des 1-Methyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolins (= α-Methyl-benzoylenharnstoff) und zweitens durch Einwirkenlassen von Hydrazinhydrat auf 3-Phenyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin.

Nach der ersten Methode erhitzte ich 6 g (α-) oder 1-Methyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin (nach Abt[3]) hergestellt) mit 10 g 50-prozentiger Hydrazinhydratlösung im geschlossenen Rohr auf 160°. Nach zehn Stunden unterbrach ich die Reaktion. Der α-Methyl-benzoylenharnstoff war jetzt vollkommen in Lösung gegangen. Beim Öffnen des Rohres machte sich wieder ein starker Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Nach der schon angegebenen Methode entfernte ich das Ammoniak wieder durch Absaugen, wobei sich nach kurzer Zeit kleine, weiße Nadeln abschieden. Diese wurden abfiltriert, auf einem Tonteller erwärmt (auf ungefähr 80° zur Entfernung von Spuren noch anhaftenden Ammoniaks) und dann einige Male aus Alkohol umkrystallisiert.



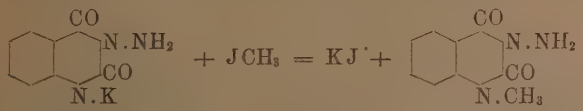
[1]) Schröter, diese Berichte **36**, 3005 [1903].

[2]) vgl. diese Berichte **43**, 1021 [1910].

[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **39**, 140.

Auch dieses 3-Amino-1-methyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin ist mit ammoniakalischen Wasserdämpfen flüchtig; es sublimiert leicht unzersetzt und ist sehr beständig. Mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 160—170° erhitzt, wird es nicht verändert. Behandelt man es mit 20-proz. Natronlauge in gleicher Weise, so wird die Amidogruppe abgespalten. In den übrigen Reaktionen weicht es etwas von dem 3-Amino-benzoylenharnstoff ab. So reduziert es weder Fehlingsche Lösung noch Platinchlorid. Schon Curtius und Jay[1]) erwähnen in einer Abhandlung über Hydrazinderivate das geringe Reduktionsvermögen vieler höherer Hydrazinverbindungen; auch E. Fischer gibt derartige Substanzen an. Er führt es auf die Schwerlöslichkeit der betreffenden Derivate zurück. Das 1-Methyl-3-amino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin schmilzt bei 165°. Die weißen Nadeln lösen sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol. In verdünnten Säuren, wie in Alkalien lösen sie sich beim Kochen und fallen beim Erkalten unverändert wieder aus.

Dieselbe Substanz entsteht auch durch Erhitzen von 3-Amino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin-kalium mit Jodmethyl in Holzgeist gelöst. Man muß zu dieser Umsetzung 4 Stunden auf 100° im Rohr erhitzen. Nach dem Erkalten filtriert man das Jodkalium ab und versetzt das Filtrat mit Äther. Die sich hierbei ausscheidenden Nadeln krystallisiert man aus absolutem Alkohol um und erhält so weiße Nadeln, Schmp. 165°.



0.1101 g Sbst.: 0.2269 g CO_2, 0.0490 g H_2O. — 0.1204 g Sbst.: 0.2513 g CO_2, 0.0552 g H_2O. — 0.1143 g Sbst.: 22.0 ccm N (19°, 766 mm).

$C_9H_9O_2N_3$. Ber. C 56.6, H 4.7, N 22.0.
Gef. » 56.3, 56.9, » 4.9, 5.0, » 22.4.

1-Methyl-3-benzalamino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin, $(C_9H_7O_2N_2).N:CH.C_6H_5$.

Zur Charakterisierung des Hydrazins löste ich 2 g desselben in wenig Alkohol und fügte 2 g Benzaldehyd hinzu. Nach kurzem Erwärmen am Rückflußkühler goß ich das Reaktionsprodukt in eine Schale, in der sich nach dem Erkalten weiße Nadeln abschieden Mit Äther ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 157°.

0.1160 g Sbst.: 15.1 ccm N (18°, 767 mm).

$C_{16}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 15.0. Gef. N 15.2.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **39**, 27.

1-Methyl-3-*o*-oxybenzalamino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin, $(C_9H_7O_2N_2).N:CH.C_6H_4.OH$.

Diese bei 160° schmelzende Verbindung wurde analog wie die vorstehende mit Hilfe von Salicylaldehyd gewonnen. Sie krystallisiert in weißen, glänzenden Schuppen.

0.1071 g Sbst: 13.5 ccm N (19°, 765 mm).

$C_{16}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 14.3. Gef. N 14.6.

1-Methyl-3-acetamino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin, $(C_9H_7O_2N_2).NH.CO.CH_3$,

wird durch Kochen des betreffenden Aminoderivates mit Eisessig in alkoholischer Lösung erhalten. Weiße Nadeln, die bei 140° schmelzen.

0.1528 g Sbst.: 0.3177 g CO_2, 0.0646 g H_2O.

$C_{11}H_{11}O_3N_3$. Ber. C 56.7, H 4.8.
Gef. » 56.6, » 4.7.

1-Methyl-3-methylamino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin, $(C_9H_7O_2N_2).NH.CH_3$.

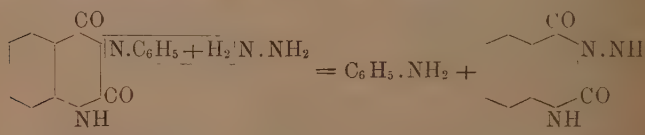
2 g der Base wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Nach achtstündigem Kochen am Rückflußkühler war die Reaktion beendet. Die in der Kälte ausgeschiedenen Nadeln wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 153°.

0.1341 g Sbst.: 0.2891 g CO_2, 0.0674 g H_2O.

$C_{10}H_{11}O_2N_3$. Ber. C 58.5, H 5.4.
Gef. » 58.8, » 5.6.

Viel bestimmter als der erste ist der zweite, hier folgende Konstitutionsbeweis des 3-Amino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolins.

Bei dem ersten Verfahren ersetzte ich das in 1 stehende Wasserstoffatom durch Methyl und erhielt auf oben angegebene Weise einen 1-Methyl-3-amino-benzoylenharnstoff. Es wurde stets Ammoniak, aber nie Methylamin abgespalten und die sich in 3 befindende Imidogruppe durch $:N.NH_2$ substituiert. Nach der zweiten Beweismethode ging ich von dem 3-Phenyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin aus. Aus diesem wurde durch Hydrazin das $C_6H_5.N:$ der 3-Stellung als Anilin abgespalten und dafür $:N.NH_2$ eingeführt:



Bei dieser Reaktion entstanden noch 2 Nebenprodukte, auf die ich auch kurz eingehen werde.

Das zu dieser Reaktion erforderliche

3-Phenyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin

wurde durch Erhitzen eines Gemisches gleicher Moleküle Anthranilsäure und Monophenylharnstoff im Ölbade bis gegen 180° erhalten.

Die Masse verflüssigte sich bei 130—135°, dann entwichen bei 160° Ammoniak und Wasserdampf unter starkem Aufschäumen, und schließlich erstarrte die ganze Masse krystallinisch. Zum Schluß steigerte ich die Temperatur noch kurze Zeit auf 200°, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrzunehmen war. Die Kondensation war nach etwa zweistündigem Erhitzen beendet. Neben Ammoniak war auch eine geringe Menge Anilin abgespalten. Das Reaktionsprodukt bildete eine bräunlich gefärbte Krystallmasse, die zur Reinigung mit wenig verdünntem Alkohol am Rückflußkühler ausgekocht und nach völligem Erkalten filtriert wurde. Den Rückstand kochte ich, um etwa beigemengtes Diketo-tetrahydrochinazolin zu entfernen, mit Wasser aus, worin letzteres, wenn auch schwer, löslich ist. Das in Wasser nahezu unlösliche 3-Phenyl-diketo-tetrahydrochinazolin wurde in heißem Alkohol gelöst, die Lösung durch Auskochen mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren war die Substanz rein. Schmp. 278—280°. Aus 50 g Monophenylharnstoff erhielt ich 20 g des gewünschten 3-Phenyl-benzoylenharnstoffs.

Dieser Körper[1]) wurde schon früher von Paal[2]) durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in in Alkohol suspendierte *o*-Phenylureido-benzoesäure und von Paal und Commerell[3]) durch Erwärmen von 3-Phenyl-keto-tetrahydrochinazolin mit Permanganatlösung erhalten.

18.8 g Phenyl-diketo-tetrahydrochinazolin wurden mit 20 g 50-prozentiger Hydrazinhydratlösung 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 170—190° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand nach der Reaktion aus einer zweischichtigen Flüssigkeit, die obere Schicht war gelbbraun gefärbt, während die untere wasserhell aussah. Beide Schichten durchsetzten schmutzig-weiße Krystallnadeln, die sich auch über der Flüssigkeit an der Rohrwandung befanden. Beim Öffnen des Rohres bemerkte ich Ammoniak. Ich spülte den Rohrinhalt mit wenig Wasser heraus und goß die Flüssigkeit von den Krystallen ab. Nach dem Trocknen kochte ich die Krystalle längere Zeit am Rückflußkühler mit Benzol, um sie von dem weiter unten beschriebenen Körper zu befreien, und krystallisierte sie aus Alkohol um. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol besaßen sie den Schmp. 290—291°. Ausbeute 2.5 g. Die Analysen, die Löslichkeit, der Schmelzpunkt und die chemischen Reaktionen dieser Substanz ließen sie als 3-Amino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin erkennen.

---

[1]) Diese Berichte **30**, 1687 [1898] (Herbert N. McCoy).

[2]) Diese Berichte **27**, 978 [1894]. [3]) Diese Berichte **27**, 1868 [1894].

Die von den Krystallen des Rohrinnalts abgegossene Flüssigkeit schüttelte ich dreimal mit Äther aus. Die ätherische Lösung dampfte ich ab und nahm den Rückstand, der neben einem Öle einen festen Körper enthielt, mit Benzol auf, wobei das Öl gelöst wurde, während der feste Körper zurückblieb. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieben 8 g Anilin. Durch Eindampfen der mit Äther extrahierten Flüssigkeit bekam ich noch mehr von dem festen Körper, den ich erstarrenen Krystallbrei presste ich auf Ton ab und erhielt jetzt ein weißes, krystallinisches Pulver; es schmolz zwischen 101—102°. Diesen Schmelzpunkt hob ich mit Benzol an Rohrinnalt über 200. Der größte Teil ging in Lösung, und aus der filtrierten Lösung schieden sich kleine, weiße Nädelchen ab, die bei 120—122° schmolzen. Diese Verbindung löst sich in Äther und Benzol, schwerer in heißem Wasser, leicht in Alkohol und verdünnter Kalilauge. Beim Erhitzen mit Lauge entweicht kein Ammoniak.

Es war also hier das von Fargher[1]) hergestellte 4-Amino-phenylhydroxylamin, $H_2N.C_6H_4.NH.NH_2$, entstanden, für das dieser Autor den Schmp. 121° angibt.

0.1220 g Subst.: 29.4 ccm N (18°, 766 mm). — 0.1025 g Subst.: 24 ccm N (14°, 766 mm).

$C_7H_9ON_3$. Ber. N 27.8. Gef. N 28.1, 27.9.

Der Rückstand, der beim Ausschütteln mit Benzol nicht in Lösung ging, löste ich in heißem Alkohol; beim Erkalten schieden sich dicke Nadeln[2]) aus, die bei 208—209° schmolzen.

[illegible] g Subst.: [illegible] g CO_2, [illegible] g H_2O. — [illegible] g Subst.: [illegible] ccm N (13°, 766 mm).

Gef. C 44.0, H 2.5, N 35.1.

Die aus dieser Weise gewonnene Anilo-2.4-diketotetrazolin-[illegible], unter Abspaltung von Anilin entstanden ist, ist einwandfrei bewiesen. [illegible] das von mir hergestellte Produkt das 5-Anilo-2.4-diketotetrazolidinanilin sein muß. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock, den 11. April 1910.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 48, 92—94.

[2]) Die genaue Zusammensetzung [illegible] die Konstitution dieser Substanz [illegible] Die Untersuchung ist noch [illegible]. [illegible]

198. Hermann Leuchs und George Theodorescu: Über die Bildung eines ketenartigen Chinons und anderer völlig substituierter Derivate des Diphenylamins. Über den Austausch von Alkylen in Estern mit Hilfe von alkoholischem Ammoniak.

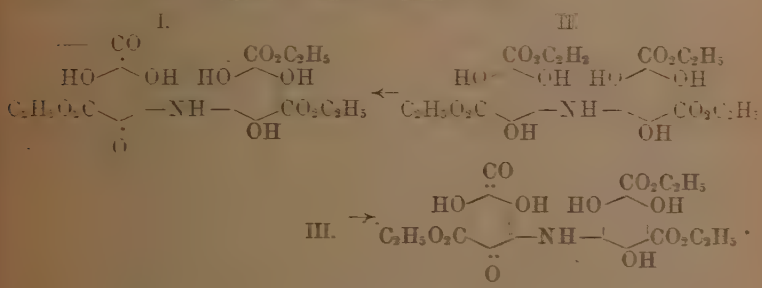
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 15. April 1910; vorgetragen in der Sitzung von H. L. Leuchs.)

Konzentrierte kalte Salpetersäure reagiert mit Phloroglucin-dicarbonsäureester[1]) nicht in einfacher Weise. Denn wenn auch das normale Nitroderivat entsteht, so bilden sich daneben überwiegend komplizierte Produkte, von denen drei isoliert werden konnten: zwei sind isomer und haben die Formel $C_{22}H_{21}O_{12}N$, das dritte ist $C_{22}H_{21}O_{12}N$.

Die früher vermutete Beziehung dieser Ester zum Diphenylamin können wir nun bestätigen, denn es ist uns gelungen, ihre Mutter-substanz, den Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäureester, $C_{22}H_{27}O_{14}N$ (Formel II) durch Kondensation des Amino-phloroglucin-dicarbonsäureesters in kalter alkoholischer Lösung darzustellen, und genetische Beziehungen zu ihm nachzuweisen. Kalte Salpetersäure verwandelt ihn nämlich momentan in ein Gemenge gleicher Teile des lactonartigen Esters $C_{22}H_{21}O_{13}N$ und des Esters $C_{22}H_{21}O_{12}N$, der nach den früheren Beobachtungen als nächstes Reduktionsprodukt des isomeren chinonartigen Esters $C_{22}H_{21}O_{13}N$ anzusehen ist, der auch hier primär entstehen dürfte.

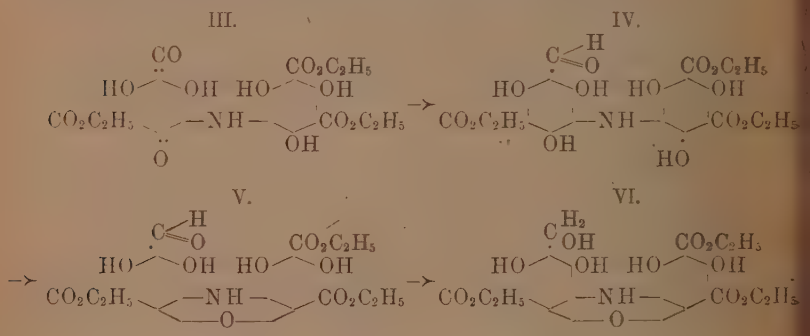
Auf Grund dieser Tatsachen darf man wohl den Ester $C_{22}H_{27}O_{14}N$ als Zwischenstufe bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phloroglucin-dicarbonsäureester annehmen; seine weitere Umsetzung besteht in einer einfachen Abspaltung von Alkohol. Wenn man seine Konstitution betrachtet, so sieht man, daß diese Abspaltung wahrscheinlich nur in zwei typischen Weisen erfolgen kann:



[1]) H. Leuchs und A. Geserick, diese Berichte 41, 4172 [1908].

Die Formel I wurde dem gelben Ester $C_{22}H_{21}O_{13}N$ zugeschrieben. Sie erklärt seine Beständigkeit gegen schweflige Säure, sowie die Tatsache, daß er, auf seinen Schmelzpunkt erhitzt, ein Molekül Kohlendioxyd verliert, denn ein solches zwischen zwei Phenolhydroxylen wird leicht abgespalten.

Die Formel III muß dann dem dunkelroten Ester $C_{22}H_{21}O_{13}N$ entsprechen. Sie ist die eines Chinons, welches Ähnlichkeit mit dem Keten hat, da es wie dieses die Gruppe $>C=CO$ enthält. Es ist dies der Typus eines Chinons, für den noch kein Beispiel aufgefunden worden ist. Wir haben uns daher bemüht, seine Formel möglichst sicher zu stellen. Es ist schon erwähnt worden, daß der rote Ester reduziert werden kann. Die Reaktion erfolgt wie bei einem Chinon durch schweflige Säure, aber auch schon beim Kochen mit Alkohol unter Addition von zwei Wasserstoffatomen, worauf noch eine Abspaltung von einem Molekül Wasser eintritt, wie wir annehmen, in folgender Weise unter Schließung eines *p*-Oxazinringes:



Man sieht, daß die Reduktion eines Ketenchinons zunächst einen Oxyaldehyd liefern muß, dessen Aldehydgruppe weiter reduziert oder durch Aldehydreagenzien nachgewiesen werden kann. Behandelt man den Ester der Formel V mit Zinkstaub in kaltem Eisessig, so findet tatsächlich in einigen Minuten die Anlagerung von noch zwei Atomen Wasserstoff statt. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ, so daß weitere Hydrierungsstufen offenbar nicht entstehen. Dies spricht gegen einen Einwand, den man machen könnte, nämlich den, daß nicht eine Aldehydgruppe zum Alkohol reduziert werde, sondern die theoretisch mögliche tautomere Ketoform des Esters die Veranlassung zur Reduzierbarkeit sei.

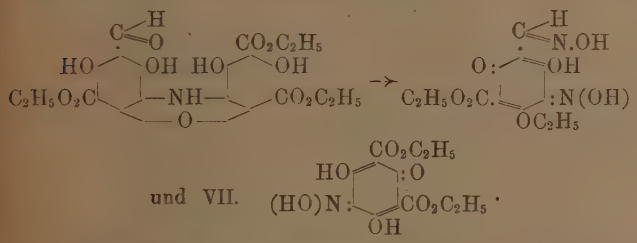
Eine solche Ketoform haben wir übrigens in keinem Falle nachweisen können. Der Nitrophloroglucin-dicarbonsäureester wird mit Zink und Salzsäure ausschließlich zum Amin reduziert, und beim

Kochen mit alkoholischem Hydroxylamin bleibt er ebenso unverändert wie der Ester $C_{24}H_{27}O_{14}N$.

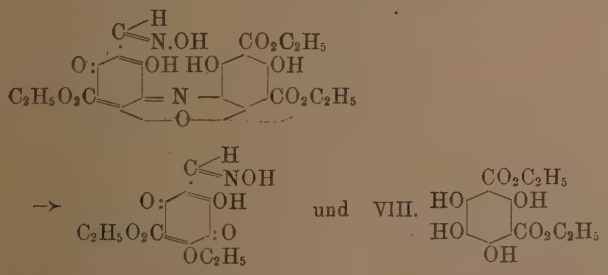
Demnach dürfte das aus dem Ester $C_{22}H_{21}O_{12}N$ gewonnene Produkt $C_{22}H_{23}O_{12}N$ der Formel VI entsprechen und der zugehörige Alkohol sein.

Der Nachweis der Aldehydgruppe mit Hydroxylamin gestaltete sich nicht so einfach, da gleichzeitig eine Loslösung des die beiden Kerne verbindenden Stickstoffes als Ammoniak und eine Sprengung des Brückensauerstoffes erfolgte.

Es konnten deshalb zwei Produkte isoliert werden, für die Analyse und Bestimmung des Molekulargewichts die Bildung nach dem folgenden Schema wahrscheinlich machen:



Die erste Phase des Prozesses besteht in der Bildung des Aldoxims, das durch den Luftsauerstoff halbseitig zum *para*-chinoiden Derivat oxydiert wird. Dieses erleidet im Oxazinring hydro- und alkoholytische Spaltung und liefert neben Ammoniak die Bruchstücke folgender Konstitution:



Das erstere wird halbseitig oximiert und ebenso das zweite, nachdem es durch den Luftsauerstoff zum *para*-Chinon oxydiert worden ist.

Daß eine Abspaltung des Stickstoffs als Ammoniak leicht erfolgt, zeigt das Verhalten des salzsauren Amino-phloroglucin-dicarbonsäureesters, der, mit Wasser behandelt, in Chlorammonium und die entsprechende Oxyverbindung übergeht.

Es ergab sich ferner, daß dieser Ester, dem Formel VIII zukommt, mit Hydroxylamin und Alkohol gekocht, unter Oxydation das gleiche Oxim (Formel VII) lieferte wie der Ester $C_{22}H_{21}O_{12}N$.

Ein Eintritt weiterer Oximgruppen in die Spaltstücke ließ sich auch bei Verwendung größerer Mengen Hydroxylamin nicht erzielen. Es ist demnach festgestellt, daß diejenige Hälfte des ursprünglichen Moleküls, in der Veränderung unter Chinonbildung eingetreten ist, nach der ersten Reduktion eine Gruppe enthält, die mit Hydroxylamin reagiert, und es kann kein Zweifel sein, daß dies eine Aldehydgruppe ist.

Das Endergebnis der verschiedenen Prozesse ist demnach die Überführung eines Esters in einen Aldehyd, und es ist bemerkenswert, daß sie erfolgt durch Salpetersäure und abgespaltenen Alkohol, wie durch Alkohol und Ammoniak (vergl. im experimentellen Teil). Im ersten Fall ist das Keten-Chinon als Zwischenprodukt nachgewiesen; aber auch im zweiten muß der Weg über diese leicht reduzierbare Substanz gehen. Andererseits verwandelt sich auch der primäre Alkohol $C_{22}H_{23}O_{12}N$ unter Oxydation leicht in den Aldehyd, ein Vorgang, der schon eintritt, wenn man versucht, ihn mit Hydroxylamin und Alkohol in ähnlicher Weise zu spalten wie diesen.

Es sind dies jedenfalls merkwürdige Stabilitätsverhältnisse, und man wird annehmen müssen, daß die Anhäufung von Sauerstoff im Molekül, die völlige Substitution, und hindernde wie begünstigende sterische Einflüsse der Substituenten wie der Ringsysteme und schließlich vielleicht die Möglichkeit zur Bildung tautomerer Formen, die Ursache so unerwarteter chemischer Reaktionen sind.

Tetraoxybenzol-dicarbonsäureester,
$C_6(OH)_4{}^{1,2,3,5}(CO_2C_2H_5)_2{}^{4,6}$.

Der Ester wird am besten erhalten, wenn man salzsauren Aminophloroglucin-dicarbonsäureester in einer Kohlensäure-Atmosphäre einige Stunden mit 100 Teilen Wasser kocht. Es scheidet sich während der Reaktion ein rötliches Öl ab, das zusammen mit den in der Kälte ausgefallenen Krystallen in kaltem Äther aufgenommen und dann aus wenig Alkohol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute an so gereinigtem, schwach gefärbtem Produkt beträgt 30—50%.

Für die Analyse löste man die Substanz aus verdünnter heißer Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle und etwas schwefliger Säure um und trocknete die farblosen, langen Nadeln über Schwefelsäure und Kali.

0.1641 g Sbst.: 0.3029 g CO_2, 0.0751 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_8$ (286). Ber. C 50.35, H 4.9.

Gef. » 50.34, » 5.12.

Der Ester schmilzt bei 116—117°; er ist kaum löslich in Petroläther, schwer in Benzol, Essigsäure, heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, leicht in Essigester, Aceton, Chloroform.

Er löst sich nicht in verdünnten Säuren, leicht in Alkalien; mit Soda entsteht eine rote, mit Ammoniak eine rotgelbe Lösung; konzentrierte Natronlauge fällt dunkelgrüne Flocken.

Die gleiche Tetraoxy-Verbindung entsteht, wenn man salzsaures Salz in viel Wasser suspendiert, einige Kubikzentimeter Chloroform zugibt, durchschüttelt und längere Zeit ruhig stehen läßt, in Form langer farbloser Nadeln, die im Wasser suspendiert bleiben, und durch Dekantieren vom Chloroform gewonnen werden. Als zweites Produkt bildet sich hier das unten beschriebene Derivat des Diphenylamins, $C_{24}H_{27}O_{14}N$.

Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäureester, $(C_{12}H_{13}O_7)_2NH$.

Die Kondensation des Amino-phloroglucin-dicarbonsäureesters erfolgt ziemlich leicht schon in der Kälte, wenn der freie Ester in gelöster Form vorhanden ist.

Aus 10 g des in Wasser suspendierten Hydrochlorats isolierten wir nach Zufügung von Natriumacetat durch Ausschütteln mit Chloroform die freie Base und lösten nach dem Verdampfen den festen Rückstand in der Kälte in 200 ccm Methylalkohol, der sich bald tiefrot färbte. Nach 1—2 Tagen begann die Abscheidung schwach gefärbter, schwerer Krystalle, die von Zeit zu Zeit abfiltriert wurden. Nach einwöchentlichem Stehen betrug ihre Menge 3.5 g, und 0.5 g wurden noch durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum gewonnen. Diese Ausbeute entspricht 46% der Theorie; dabei ist aber zu beachten, daß eigentlich eine gleiche Menge als Ammoniumsalz in Lösung bleiben muß, und weiter verändert wird, so daß die Reaktion primär fast völlig in einem Sinne verlaufen dürfte.

Aus der konzentrierten Lösung fielen nach längerer Zeit dunkelviolette Krystalle aus, die beim Auskochen mit Eisessig 0.1 g eines darin sehr schwer löslichen, leuchtend gelben Esters zurückließen.

Das Filtrat von den dunklen Krystallen ließ beim Versetzen mit wenig Eisessig zuerst etwas gelbe Krystalle fallen, nach einigen Tagen ungefähr 1 g eines violetten Körpers mit Bronzeglanz, der, aus Essigsäure umgelöst, unscharf gegen 190° schmolz, auf 100° erhitzt ziegelrot wurde und nach diesen Eigenschaften identisch ist mit dem früher beschriebenen[1]) Ester $C_{22}H_{21}O_{12}N$. Ganz rein erhielten wir ihn in einer Menge von 2.5—3 g, als wir die Kondensation in äthylalkoholischer Lösung ausführten (ber. C 53.77, H 4.28, gef. C 53.56, H 4.22), wobei die Reaktion ähnlich verläuft, nur daß der gelbe Ester dabei nicht entsteht.

[1]) Diese Berichte **41**, 4179 [1908].

Schließlich haben wir durch Zusatz von Wasser und Klären mit Tierkohle den Rest der Farbstoffe gefällt. Das klare Filtrat gab schon in der Kälte starke Reaktion auf Ammoniak.

Das Hauptprodukt lösten wir um aus 20 Teilen heißem Eisessig und erhielten fast die ganze Menge wieder in farblosen, glänzenden, schief abgeschnittenen Prismen oder vierseitigen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 186—187° (korr. 189—190°) lag. Für die Analyse wurden sie bei 105° getrocknet.

$C_{24}H_{27}O_{14}N$ (553). Ber. C 52.08, H 4.89, N 2.53.
Gef. » 52.18, 51.93, » 4.94, 5.04, » 2.65, 2.58.

Der Ester ist ziemlich leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Essigester, Benzol, Alkohol; unlöslich in Wasser wie in heißer verdünnter Salzsäure. In Kalilauge löst er sich mit tiefblauer Farbe, die besonders in verdünnter Lösung rasch in grün, schließlich in rot übergeht; in Soda mit rotvioletter, in Ammoniak mit gelber Farbe.

Das Acetylderivat erhielten wir durch einstündiges Kochen von 2 g des Esters mit 10 g Anhydrid und 1 g Acetat, indem wir nach der Behandlung mit Bicarbonat die gebliebene harzartige Masse in 10 ccm Alkohol auflösten. Das krystallinisch abgeschiedene Produkt (1.5 g) wurde für die Analyse zweimal aus je 20 ccm Alkohol umgelöst und über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{38}H_{41}O_{21}N$. Ber. C 53.84, H 4.84, N 1.65.
Gef. » 53.56, » 4.9, » 1.8.

Mol.-Gew. Ber. 847. Gef. 861, 865.

Die Substanz ist kaum löslich in Wasser, sehr schwer in Äther, leicht in Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Sie krystallisiert aus Alkohol in schweren vierseitigen, kleinen Tafeln, die bei 207—208° (korr. 211—212°) schmelzen.

Mit alkoholischem Ammoniak (2 Äquivalenten) lieferte der Ester C_{24}.. nach längerem Stehen den braunvioletten Ester $C_{22}H_{21}O_{12}N$, dessen Entstehung bei der Kondensation demnach aufgeklärt ist.

Nebenprodukt bei der Kondensation.

Die oben erwähnten gelben Krystalle lösten wir aus 300—400 Teilen heißem Eisessig um und trockneten sie bei 105°.

0.1061 g Sbst.: 0.2030 g CO_2, 0.0439 g H_2O. — 0.1343 g Sbst.: 0.2560 g CO_2, 0.0529 g H_2O. — 0.1455 g Sbst.: 3.7 ccm N (20°, 758 mm).

$(C_{22}H_{21}O_{13}N)_x$. Ber. C 52.08, H 4.14, N 2.76.
Gef. » 52.18, 52.0, » 4.60, 4.4, » 2.90.

Das Präparat stellt intensiv gelbe Nadeln dar, die gegen 259° (korr. 265°) unter Zersetzung schmelzen. Es ist kaum löslich in

Benzol, Alkohol; mit Kalilauge gibt es eine gelbe Lösung, die beim Kochen Ammoniak entweichen läßt.

Die Analyse zeigt, daß der Substanz die gleiche Zusammensetzung zukommt, wie dem lactonartigen Ester $C_{22}H_{21}O_{13}N$. Auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften halten wir sie aber für eine polymere Modifikation dieses Lactons.

Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf den Ester $C_{24}H_{27}O_{14}N$.

Beim Übergießen von 4 g des Diphenylaminderivats mit 40 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) erfolgte sofort Lösung unter starker Rotfärbung und Entwicklung nitroser Gase, und nach kurzer Zeit schieden sich kleine, gelbe Nadeln aus, die nach 10 Minuten auf Asbest abfiltriert wurden (1.6 g). Die Mutterlauge ließ auf Zusatz von Wasser eine amorphe, braunrote Masse fallen (1.7 g).

Die citronengelben Nadeln krystallisierten wir aus heißem Benzol um. Sie schmolzen dann gegen 216° unter Zersetzung und auch ihre Analyse bestätigte ihre Identität mit dem früher[1]) beschriebenen lactonartigen Derivat des Diphenylamins.

$C_{22}H_{21}O_{13}N$. Ber. C 52.08, H 4.14, N 2.76.
Gef. » 52.14, 52.19, » 4.48, 4.33, » 2.50.

Das zweite Produkt krystallisierte aus absolutem Alkohol teils in ziegelroten Nadeln, teils in braunen, vierseitigen Tafeln, die beim Erhitzen gleichfalls rot wurden unter Wasserverlust. Die gleichen Formen und Erscheinungen beobachtet man bei dem Ester $C_{22}H_{21}O_{12}N$, mit dem die Substanz auch im Schmp. 192—193° übereinstimmt. Für die Analyse wurde sie bei 105° getrocknet.

$C_{22}H_{21}O_{12}N$. Ber. C 53.77, H 4.28, N 2.84.
Gef. » 53.50, » 4.30, » 2.70.

Andere Produkte waren anscheinend nicht in merklicher Menge entstanden, insbesondere nicht der chinonartige Ester.

Reduktion des Esters $C_{22}H_{21}O_{12}N$.

Den Nachweis der Aldehydgruppe im Ester $C_{22}H_{21}O_{12}N$ suchten wir durch die Überführung in den Alkohol zu erbringen.

1 g Substanz lösten wir in 40 ccm Eisessig, fügten einige Gramm Zinkstaub zu und ließen in der Kälte stehen, bis die Farbe der Lösung in dunkelgelb umgeschlagen war. Auf Zusatz von Wasser fiel ein gelber Niederschlag aus, der aus etwa 30 Teilen heißem Eisessig umkrystallisiert wurde. Die Menge der so erhaltenen goldgelben Nadeln

[1]) Diese Berichte **41**, 4178, 4180 [1908].

war 0.9 g. Man kann diese Substanz in der gleichen Weise mit derselben Ausbeute auch direkt aus dem chinonartigen Körper $C_{22}H_{21}O_{13}N$ darstellen. Wir fanden sie ferner gelegentlich in sehr geringen Mengen bei der Reduktion des Nitro-phloroglucin-dicarbonsäureesters, wo sie vor dem Salz des Aminoesters ausfiel.

Für die Analyse wurde bei 105° im Vakuum über Kali getrocknet.

0.1398 g Sbst.: 0.2729 g CO_2, 0.0599 g H_2O. — 0.1212 g Sbst.: 0.2385 g CO_2, 0.0541 g H_2O. — 0.1352 g Sbst.: 3.2 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{22}H_{23}O_{12}N$ (493). Ber. C 53.55, H 4.66, N 2.8.
Gef. » 53.23, 53.66, » 4.75, 4.96, » 2.7.

Das Präparat schmilzt bei 185—187° (korr. 188—190°); es färbt sich vorher violett. Es ist in Wasser nicht löslich, dieses färbt sich aber violett, wenn es nicht schwach sauer ist; schwer löslich ist es in Benzol, Alkohol, leicht in Chloroform. Es löst sich in weniger als 10 Teilen heißem Eisessig. Von verdünnter Sodalösung wird es langsam aufgenommen, schnell von verdünnter Lauge mit rotvioletter Farbe; konzentrierte scheidet violette Flocken ab, und die Lösung wird schnell dunkelblau.

Spaltung des Esters $C_{22}H_{21}O_{12}N$ durch Hydroxylamin.

2 g Ester wurden erhitzt mit einer Lösung von Hydroxylamin, die aus 0.82 g Hydrochlorid in 2 ccm Wasser und 1.2 ccm 10-*n*. Lauge (3 Äquiv.) bereitet war, und mit 60 ccm absolutem Alkohol. Zuerst bildete sich ein violetter Niederschlag, dann färbte sich der Alkohol dunkelblau, und schließlich ging die organische Substanz völlig in die rotgelb gewordene Lösung. Nach zweistündigem Kochen hatten sich im Kühler Krystalle von Ammoniumcarbonat angesetzt. Man verdünnte mit Wasser und versetzte mit Essigsäure, wobei 0.9 g eines roten Körpers ausfielen. Aus 15 Volumteilen absolutem Alkohol umkrystallisiert, lieferte er zugespitzte, dunkelrote Prismen vom Schmp. 137—138°. Für die Analyse wurden sie bei 80° im Vakuum über Pentoxyd getrocknet.

$C_{12}H_{14}O_7N_2$ (298).
Ber. C 48.32, H 4.69, N 9.39.
Gef. » 48.49, 48.43, 48.47, » 4.70, 4.86, 4.68, » 9.30, 9.3, 9.1.

0.1165 g Sbst. in 13.2 g Benzol gaben eine Depression von 0.15°; 0.4575 g Sbst. in 21 g Eisessig eine solche von 0.28°.

Mol.-Gew. Ber 298. Gef. 287, 304.

Das Präparat ist in heißem Wasser sehr wenig löslich, wenig in Äther, ziemlich leicht in heißem Eisessig, Benzol, Essigester, leicht in Chloroform, Aceton. In Soda mit gelbroter Farbe löslich.

Das Filtrat vom roten Oxim ließ auf Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure 1 g eines gelben Körpers ausfallen, der zuerst aus heißem Alkohol, dann aus Aceton umkrystallisiert wurde. Für die Analyse wurden die gelben Nadeln über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{12}H_{13}O_8N$ (299).

Ber. C 48.20, H 4.35, N 4.70.
Gef. » 48.16, 48.02, 48.11, 48.27, » 4.34, 4.42, 4.86, 4.25, » 5.12, 5.07.

0.091 g Sbst. in 8.8 g Benzol gaben eine Depression von 0.175°.

Mol.-Gew. Ber. 299. Gef. 285.

Das Oxim schmilzt bei 140—141°.

Es ist sehr leicht löslich in Chloroform, wenig in Äther, ziemlich in Aceton und heißem Eisessig, sehr wenig in heißem Wasser. Salpetersäure (1.4) nimmt es mit rotgelber Farbe auf und verwandelt es in farblose Nadeln.

Die Wirkung des Hydroxylamins auf den Ester C_{22}.. scheint stets die gleiche zu sein. Bei Verwendung größerer Mengen der Base erfolgt keinesfalls der Eintritt von mehr Stickstoff; bei der kleineren bleibt ein Teil des Esters unverändert, während die zwei Produkte im gleichen Verhältnis erhalten werden.

Tetraoxybenzol-dicarbonsäureester und Hydroxylamin.

1 g Ester wurde gekocht mit einer Lösung von Hydroxylamin, die aus 0.8 g des Hydrochlorids in 1 g Wasser, 1.2 ccm 10-*n*. Lauge (3.3 Äquiv.) und 60 ccm absolutem Alkohol hergestellt war. Die Flüssigkeit färbte sich für einige Augenblicke blau, dann rot, schließlich rotgelb.

Nach $1^1/_2$ Stunden wurde die nach Ammoniak riechende Lösung im Vakuum eingeengt. Auf Zusatz von Essigsäure und Wasser fielen einige amorphe Flocken; aus dem Filtrat schied verdünnte Salzsäure 0.5 g eines gelben Körpers ab. Er wurde mit wenig kaltem Äther gewaschen und aus heißem Aceton umkrystallisiert. Die so gewonnenen gelben Nadeln zeigten dieselben Eigenschaften, wie das oben beschriebene Oxim $C_{12}H_{13}O_8N$. Die Mischprobe und die Analyse bestätigten die Identität.

Ber. N 4.7. Gef. N 5.1.

Pyrogallol und gallussaures Äthyl werden, wenn in gleicher Weise mit Hydroxylamin behandelt, nicht angegriffen.

Amino-phloroglucin, $C_6H_2(OH)_3.NH_2$.

1 g Nitro-phloroglucin wurde gelöst in 30 ccm kochendem Wasser; dazu fügte man 2 g Zink und 4 ccm konzentrierte Salzsäure. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion erhielt man noch einige Minuten

im Sieden, goß vom Zink ab und extrahierte mit Chloroform geringe Mengen Nitrokörper aus der braungefärbten Lösung.

Diese wurde im Vakuum stark konzentriert und dann mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt. Sofort trat die Abscheidung violetter, massiver sechs- oder achtseitiger Tafeln ein. Ihre Menge war 0.7 g. Zur Reinigung löste man sie in kaltem Wasser und entfernte durch Schütteln mit Tierkohle den Farbstoff. Man erhielt sie nun durch Fällen mit Salzsäure farblos. Die über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Substanz enthielt Krystallwasser.

0.1322 g Sbst. verloren bei 105° 0.0128 g H_2O.

$C_6H_7O_3N,HCl + H_2O$. Ber. H_2O 9.21. Gef. H_2O 9.68.

0.1128 g Sbst.: 0.1680 g CO_2, 0.0467 g H_2O. — 0.1382 g Sbst.: 9.3 ccm N (14°, 774 mm).

$C_6H_7O_3N,HCl$. Ber. C 40.56, H 4.55, N 7.90.
Gef. » 40.63, » 4.60, » 8.08.

Das Hydrochlorid ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, sehr schwer in Aceton, schwer in verdünnter Salzsäure. Es verkohlt, über 230° erhitzt, ohne zu schmelzen. Das freie Aminophloroglucin versuchten wir in ähnlicher Weise in alkoholischer Lösung zu kondensieren, wie den Dicarbonsäureester. Wir erhielten jedoch nach längerem Stehen nur einen dunkelvioletten, fast schwarzen Niederschlag, der in allen Mitteln so gut wie unlöslich war.

Wir reinigten ihn durch Ausfällen aus seiner ammoniakalischen Lösung.

Die Analyse stimmte annähernd auf eine Substanz, die aus zwei Molekülen Amin durch Abspaltung von einem Molekül Ammoniak und Wasser sich gebildet hatte.

$C_{12}H_9O_5N$ (247). Ber. C 58.3, H 3.65, N 5.7.
Gef. » 57.5, » 4.23, » 5.8, 5.9.

Phloroglucin-dicarbonsäure-diäthylester und methylalkoholisches Ammoniak.

Bei der Kondensation des Amino-phloroglucin-dicarbonsäureesters zum Derivat des Diphenylamins entsteht schließlich schwaches methylalkoholisches Ammoniak. Wir legten uns die Frage vor, ob dieses Medium nicht imstande sei, die Reaktionsprodukte sekundär zu verändern. Dies ist auch der Fall, die eine Art der Einwirkung ist schon erwähnt, sie besteht in der Reduktion des Esters $C_{24}H_{27}O_{14}N$; die andere sicher nachzuweisen gelang erst, als wir durch Untersuchung des Phloroglucindicarbonsäure-diäthylesters einfachere Verhältnisse schufen.

Schwaches methylalkoholisches Ammoniak verwandelte diesen in der Kälte völlig in den Methylester, der in

gleicher Weise mit Äthylalkohol in den Äthylester überging. Ähnlich verhielt sich übrigens auch der Malonsäureäthylester.

Eine solche Umwandlung der Ester ist schon vielfach beobachtet worden. Sie erfolgt oft schon beim Kochen der Ester mit Alkoholen allein; dies findet jedoch bei den von uns untersuchten Fällen nicht statt. In anderen, besonders von Marshall und Purdie[1]) beobachteten Beispielen wird der Austausch der Alkyle bewirkt durch eine geringe Menge von Natriumalkylat, und ähnlich wirken Substanzen, die Alkali an die Lösung abgeben können, wie Baryt, geglühtes Kaliumcarbonat, ferner Zinkchlorid.

Eine gleiche Wirkung des Ammoniaks ist, soweit uns bekannt, noch nicht beobachtet worden. Sie erscheint uns beachtenswert nach zwei Richtungen. Friedel und Crafts[2]) äußerten die Ansicht, daß die leicht verseifbaren Ester auch mit Alkoholen sich leicht umsetzten, so daß beide Vorgänge verwandter Natur sein müßten. In unserem Falle ist nun der Ester, obwohl in Lösung befindlich, auch gegen kochendes konzentriertes Alkali beständig. Purdie und Marshall nahmen für die Umwandlung mit Natriummethylat die Bildung eines Additionsproduktes an den Ester an, wobei sie dem Vorgange Claisens[3]) folgten. Diese Erklärung versagt jedenfalls, wenn man die durch Ammoniak bewirkte Umsetzung in gleicher Weise deuten will. Hier dürfte das an sich salzbildende Derivat des Phloroglucins eben als Salz leicht reagieren, und vielleicht liegen ähnliche Verhältnisse auch bei den anderen Estern vor.

Phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylester.

2.7 g des Äthylesters wurden übergossen mit 27 ccm Methylalkohol, der ½ Äquivalent Ammoniak enthielt. Der Ester ging teilweise in Lösung; nach 6-tägigem Stehen bestand der Niederschlag von 1.5 g aus Zwillingsprismen vom Schmp. 140°; aus dem Filtrat fällte Säure 0.7 g der gleichen Substanz, die Spuren von Amid enthielt. Berechnet sind 2.4 g.

Für die Analyse wurde das Produkt aus 25 Teilen heißem Methylalkohol umkrystalliert und die gewonnenen farblosen Nadeln oder Zwillingsprismen wurden über Schwefelsäure getrocknet. Sie schmolzen bei 145—146° und waren frei von Stickstoff.

---

[1]) Diese Berichte **20**, 1555 [1887]; Journ. Chem. Soc. **53**, 591, 628.
[2]) Ann. d. Chem. **130**, 198; **133**, 207.
[3]) Diese Berichte **20**, 646 [1887].

0.1182 g Sbst.: 0.2137 g CO_2, 0.0438 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_7$. Ber. C 49.58, H 4.13.
Gef. » 49.31, » 4.15.

Der Ester löst sich nicht in Wasser, schwer in Äther, Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, Chloroform, Eisessig, leicht in Benzol. Mit konzentrierter Salpetersäure entsteht eine tiefviolette, mit Eisenchlorid in Alkohol eine rotbraune Lösung.

Die Reaktion besteht nach der Analyse des Produktes in dem Ersatz der Äthyl- durch die Methylgruppen, der herbeigeführt wird durch Ammoniak. Denn mit Methylalkohol allein (5 g mit 50 ccm) konnten wir den Äthylester 15 Stunden lang kochen, ohne daß er sich veränderte.

Es zeigte sowohl die direkt auskrystallisierende Fraktion, wie die in der Mutterlauge enthaltene geringe Menge den unveränderten Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials, während ein Gemisch von Äthyl- und Methylester unscharf von 90—125° schmolz.

Derselbe Ester $C_{10}H_{10}O_7$ wurde auch erhalten, als Malonsäure-dimethylester mit einer Lösung von 4.4 g Natrium ($^1/_2$ Äquiv.) in 50 ccm Methylalkohol versetzt und die Mischung nach dem Abdestillieren des Alkohols 3 Stunden auf 130—135° erhitzt wurde. Die Menge des in bekannter Weise isolierten gelblichen Produkts war 4.3 g. Durch Lösen in kochendem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle und Fällen mit Wasser wurde es farblos erhalten.

$C_{10}H_{10}O_7$. Ber. C 49.58, H 4.13.
Gef. » 49.46, » 4.34.

Die Eigenschaften sind dieselben.

Phloroglucin-dicarbonsäure-methylesteramid.

Während der Äthylester mit 2 Äquivalenten Ammoniak in Methylalkohol ein Gemisch gleicher Teile Dimethylester und Methylesteramid liefert, isoliert man aus der Lösung in 6 Äquivalenten nach mehrtägigem Stehen ausschließlich Esteramid. Auch hier geht der Weg über den Dimethylester, denn der Äthylester bleibt, in gleicher Weise mit äthylalkoholischem Ammoniak behandelt, unverändert.

Das Amid wurde aus 30 Teilen heißem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und bei 105° getrocknet.

$C_9H_{19}O_6N$. Ber. C 47.6, H 3.97, N 6.17.
Gef. » 47.83, » 4.20, » 6.1.

Das Amid schmilzt gegen 240° unter Zersetzung. Es krystallisiert in kurzen, meist lanzettförmigen Krystallen. Es ist in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich, leicht in Ammoniak und Soda.

Verhalten des Phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylesters gegen äthylalkoholisches Ammoniak.

Während 15-stündiges Kochen von 1 g Methylester mit 20 ccm Äthylalkohol den Ester ganz unverändert ließ, erfolgt völlige Umwandlung unter folgenden Bedingungen:

1 g Ester wurde übergossen mit 20 ccm Äthylalkohol, der $^1/_2$ Äquivalent Ammoniak enthielt. Der Ester ging nach einiger Zeit fast völlig in Lösung, und allmählich schieden sich lange, zugespitzte Prismen wieder ab. Nach 8 Tagen wurden sie abfiltriert (0.7 g). Sie schmolzen bei 107° ebenso wie 0.3 g, die aus dem Filtrat durch Säure- und Wasserzusatz ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert waren. Die Analyse bestätigte die Identität des Produktes mit dem Äthylester.

$C_{12}H_{14}O_7$. Ber. C 53.33, H 5.2.
Gef. » 53.48, » 5.32.

Malonsäure-diäthylester und methylalkoholisches Ammoniak.

Bei einem Kontrollversuch wurden 10 g frisch destillierter Äthylester 15 Stunden lang am Rückflußkühler mit 30 ccm Methylalkohol gekocht, dann dieser abdestilliert. Der zurückbleibende Ester siedete völlig und konstant bei 197°.

$^1/_{10}$ Mol. reiner Äthylester, gelöst in 100 ccm Methylalkohol, der $^1/_{10}$ Äquivalent Ammoniak enthielt, blieb 8 Tage bei 10° stehen. Dann verjagte man Ammoniak und Alkohol bei ganz niedriger Temperatur im Vakuum und destillierte schließlich den Ester über. Bei einer wiederholten Destillation unter Atmosphärendruck gingen 11.5 g bei 177—180° über (ber. 13.2), die demnach reinen Dimethylester vorstellten.

Der Dimethylester wird durch vielstündiges Kochen mit Äthylalkohol gleichfalls nicht verändert; aber auch unter ähnlichen Bedingungen, wie oben angegeben, geht er nur teilweise in den Äthylester über.

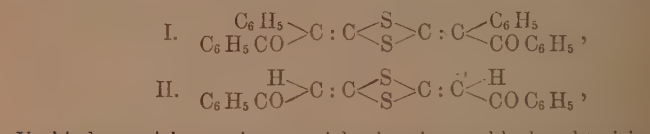
199. C. Kelber: Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Acetophenon.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

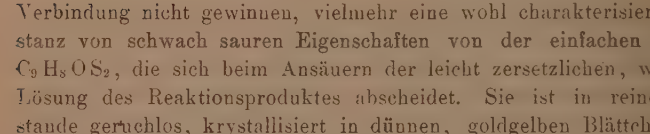
(Eingegangen am 26. März 1910.)

Nach V. Meyer[1]) und seinen Schülern entstehen beim Kochen von Ketonen des Typus Aryl.CO.CH_2.Aryl mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali die alkaliunlöslichen, durch prächtige Farbenreaktionen ausgezeichneten Desaurine. Für das aus Desoxybenzoin dargestellte Desaurin stellte V. Meyer die Formel I auf. Unter den gleichen Bedingungen erhielt H. Apitzsch[2]) aus Ketonen R.CH_2.CO.CH_2.R[3]) alkalilösliche, gut charakterisierte Verbindungen, die wohl als Dithiole substituierter Thio-γ-pyrone aufzufassen sind.

Es schien mir von Interesse, auf das in dieser Richtung bisher nicht untersuchte Acetophenon Schwefelkohlenstoff und Ätzkali einwirken zu lassen, wobei ein den Desaurinen analoger Körper der Konstitution II entstehen konnte. Bisher ließ sich diese neutrale



I. $(C_6H_5)(C_6H_5CO)C{:}C\langle S\rangle C{:}C\langle C_6H_5 / CO\,C_6H_5$,



II. $(H)(C_6H_5CO)C{:}C\langle S\rangle C{:}C\langle H / CO\,C_6H_5$,

Verbindung nicht gewinnen, vielmehr eine wohl charakterisierte Substanz von schwach sauren Eigenschaften von der einfachen Formel $C_9H_8OS_2$, die sich beim Ansäuern der leicht zersetzlichen, wäßrigen Lösung des Reaktionsproduktes abscheidet. Sie ist in reinem Zustande geruchlos, krystallisiert in dünnen, goldgelben Blättchen und bildet mit Alkalihydroxyden in Alkohol und Wasser leicht lösliche, orangerote, mit Schwermetallen unlösliche, farbige Salze, löst sich dagegen in wäßriger Alkaliacetat- oder -carbonatlösung schwieriger, und zwar in letzterer ohne Kohlendioxyd-Entwicklung auf. Die Verbindung enthält zwei durch Metall, Alkyl- und Acylreste ersetzbare Wasserstoffatome. Als Nebenprodukte bilden sich bei der Einwirkung von Halogenalkylen auch die entsprechenden Monoäther. Konzentriertes, wäßriges Alkali spaltet in der Kälte das Produkt völlig, es wurden Schwefelwasserstoff und Benzoesäure nachgewiesen.

---

[1]) Diese Berichte **21**, 353 [1888]; **23**, 1571 [1890]; **24**, 3535 [1891]; **25**, 1728, 2239 [1892].

[2]) Diese Berichte **37**, 1599 [1904]; **38**, 2888 [1905]; **41**, 4028 [1908].

[3]) R bedeutet einen aromatischen oder aliphatischen Rest.

Mit siedendem Anilin resultiert als nachweisbares Produkt neben viel Schwefelwasserstoff Benzanilid, während bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur oder bei 3—5-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Anilin neben Schwefelwasserstoff ein gelber, alkalilöslicher, stickstoffhaltiger Körper $C_{15}H_{13}ONS$ entsteht, der in ein Phenacylderivat, $C_{15}H_{12}ONS(CH_2.CO.C_6H_5)$, übergeführt wurde. Die alkalische Lösung des Einwirkungsproduktes von Anilin liefert bei der Oxydation Phenylcarbylamin, Benzoesäure und Schwefelsäure. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht bei 150—160° aus der ursprünglichen Verbindung $C_9H_8OS_2$ neben Rhodanammonium Acetophenon.

Den Eigenschaften und dem Verhalten der Verbindung $C_9H_8OS_2$ dürfte die Konstitutionsformel $C_6H_5.CO.CH:C(SH)_2$ (III) am besten entsprechen. Sie sei aber mit allem Vorbehalt angeführt, da vielleicht gewisse Bedenken gegen sie erhoben werden könnten. Diese Formel stellt die tautomere Form einer Benzoylcarbithioessigsäure, $C_6H_5.CO.CH_2.CSSH$, dar, eine leichte Umwandlung in eine solche dürfte erwartet werden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der bisher dargestellten Carbithiosäuren[1]) machen übrigens die Annahme, daß in der Verbindung $C_9H_8OS_2$ selbst eine solche vorliegt, höchst unwahrscheinlich.

Die Ketongruppe läßt sich durch Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht nachweisen, da diese Reagenzien nur unter Spaltung des ganzen Moleküls reduzierend wirken. In gleicher Weise mißlingt aber auch der Nachweis der Ketongruppe in den Desaurinen[2]), die nach Wachter ebenfalls nicht mit den üblichen Ketonreagenzien reagieren. Andererseits ist die Annahme, das Acetophenon habe in diesem Fall in der Enolform reagiert, bezw. die Verbindung $C_9H_8OS_2$ enthalte eine Hydroxylgruppe, zurückzuweisen, da dann zweifellos unter den gegebenen Bedingungen Xanthogenate entstehen würden, die leicht als solche erkannt werden müßten.

H. Apitzsch nimmt zur Erklärung seiner Thiopyron-Synthese die Bildung eines bisher nicht gefaßten Zwischenproduktes $CS:C(R).CO.C(R):CS$ an, das zunächst zwei Moleküle Kaliumsulfid addiert: $\rightarrow (KS)_2C:(R)C.CO.C(R):C(SK)_2$ und beim Ansäuern unter Schwe-

---

[1]) Diese Berichte **35**, 3693 [1902]; **39**, 3219 [1906]; **40**, 1303, 1725 [1907].

[2]) Einer noch unveröffentlichten Mitteilung des Hrn. Dr. Apitzsch zufolge wirkt Hydrazinhydrat auf das aus Desoxybenzoin dargestellte Desaurin ein. Letzteres wird dabei in das Phenyl-benzyl-ketazin vom Schmp. 164° (Curtius) übergeführt.

felwasserstoff-Abspaltung und Ringschluß reagiert[1]). In gleicher Weise kann die Verbindung $C_9H_8OS_2$ entstehen:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.CO.CH_3 + CS_2 + 2\,KOH = C_6H_5.CO.CH{:}CS + K_2S + 2\,H_2O.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5.CO.CH{:}CS + K_2S = C_6H_5.CO.CH{:}C\begin{matrix}SK\\SK\end{matrix}.$$

Die Reaktion würde also bei der Bildung des Zwischenproduktes stehen bleiben. Versuche, aus diesem entweder unter intramolekularer Schwefelwasserstoff-Abspaltung und Ringschluß ein Monothiol des Indenons, $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO.CH\\ \|\\ C.SH\end{matrix}$, oder unter Abspaltung von 2 Mol. Schwefelwasserstoff aus 2 Mol. das einfachste Desaurin (siehe Anmerk.) darzustellen, hatten bisher keinen Erfolg. Letzteres liegt vielleicht vor in einem schwer löslichen, intensiv gelben, hochschmelzenden Körper, der sich in konzentrierter Schwefelsäure orangerot mit grüner Fluorescenz löst, leider aber nur in sehr geringer Menge unter den verschiedensten, noch nicht sicher erkannten Bedingungen entsteht.

Bei Annahme der Konstitutionsformel III für die Verbindung $C_9H_8OS_2$ würde dem bei der Einwirkung von Anilin erhaltenen Produkt die Formel $C_6H_5.CO.CH{:}C(SH)(NH.C_6H_5)$ zukommen, die auch mit den Reaktionen dieser Verbindung übereinstimmt. Auch das charakteristische Verhalten des Produktes $C_9H_8OS_2$ gegen Brom läßt sich durch obige Formel gut erklären. Schützt man die beiden Sulfhydrylgruppen durch Methylierung, so wird bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom in Benzol zunächst ein sehr labiles, rotes Additionsprodukt (IV) gebildet, das spontan unter Bromwasserstoff-Abspaltung in ein beständiges, hellgelbes Monobromderivat (V) übergeht. Dieses erhält man auch direkt bei der Bromierung in Eisessig. In gleicher Weise reagiert Äthyliden-aceton gegen Brom (VI und VII):

$$\text{IV.}\quad C_6H_5.CO.CHBr.CBr(SCH_3)_2 \longrightarrow \text{V.}\quad C_6H_5.CO.CBr{:}C(SCH_3)_2$$

$$\text{VI.}\quad CH_3.CO.CHBr.CHBr.CH_3 \longrightarrow \text{VII.}\quad CH_3.CO.CBr{:}CH.CH_3.$$

Die Einwirkung von Jod führte bisher zu keinem einheitlichen Oxydationsprodukt. Bei dem Versuch, durch Umkrystallisieren die entstandenen, schwer löslichen Produkte von einander zu trennen,

[1]) Anmerk. Es sei hier darauf hingewiesen, daß auch die Bildung der Desaurine selbst sich bei Annahme eines labilen Zwischenproduktes nach dem Schema

$$\begin{matrix}Aryl\\Aryl.CO\end{matrix}{>}C{:}C{<}\begin{matrix}S\\ \|\\ SK\end{matrix}\!\!\begin{matrix}K\\ \|\\ K\end{matrix}\!\!\begin{matrix}KS\\ \|\\ S\end{matrix}{>}C{:}C{<}\begin{matrix}Aryl\\CO.Aryl\end{matrix}$$

leicht erklären läßt.

findet in höher siedenden Lösungsmitteln Schwefelwasserstoff-Abspaltung statt, und man erhält einen einheitlichen Körper, der bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat in alkalischer Lösung direkt entsteht. Nach der Analyse kommt ihm Formel $C_{18}H_{12}O_2S_3$ zu; man kann sich ihn aus 2 Mol. der ursprünglichen Verbindung $C_9H_8OS_2$ durch Oxydation von 2 Wasserstoffatomen und Abspaltung von Schwefelwasserstoff entstanden denken. Es würde ihm dann die Formel $C_6H_5.CO.CH:C<^{S}_{S}>S.C:CH.CO.C_6H_5$ zukommen.

Unter verschiedenen Bedingungen ausgeführte Reduktionsversuche lieferten bisher keine analysierbaren Produkte; auch mittels Jodwasserstoff, ebenso wie durch Zinkstaub-Destillation wurden nur gelbe, nicht näher definierbare Öle erhalten.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Verbindung $C_9H_8OS_2$.

Wird ein mit 5 Tropfen Wasser versetztes Gemisch von 48 g Acetophenon, 80 g Schwefelkohlenstoff und 160 g feingepulvertem Ätzkali 5—10 Minuten auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit tiefgelb bis rotbraun und siedet dann ohne äußere Wärmezufuhr. Sobald der Kolbeninhalt unter lebhaftem Sieden der Flüssigkeit zu einer körnigen, rotbraunen Masse erstarrt, wird durch rasches Abkühlen die Reaktion unterbrochen. Anderenfalls tritt leicht völlige Zersetzung ein, und man erhält nur Benzoesäure. Das zu Klumpen zusammengeballte Reaktionsprodukt wird vom unverbrauchten Acetophenon durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff befreit und dieser schließlich durch mehrstündiges Durchleiten eines kräftigen Luftstroms völlig entfernt. Die braune Masse wird in Eiswasser gelöst, filtriert und unter guter Kühlung mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure versetzt. Starke Schwefelwasserstoff-Entwicklung begleitet das Ausfallen eines braunroten, krystallinischen Niederschlages, der nach kurzer Zeit abgenutscht wird. Das schwarzbraune, auf Ton getrocknete Rohprodukt, dessen Menge durchschnittlich ca. 31 g beträgt, wird im Soxhlet mit siedendem Petroläther extrahiert, letzterer verdampft, und der Rückstand aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, wobei 15—16 g reiner Substanz (= 20% der Theorie) erhalten werden.

Sie bildet goldgelbe, glänzende Blättchen, die sich leicht in Lösungen von Ätzalkalien und Ammoniak, wenig in wäßrigem Alkalicarbonat und -acetat lösen. Durch Kohlendioxyd wird die Substanz aus ihren Alkalisalzen gefällt. Der Körper schmilzt scharf bei 63—64° und löst sich leicht in den üblichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Ligroin und kaltem Petroläther.

0.1037 g Sbst.: 0.2096 g CO_2, 0.0414 g H_2O. — 0.1658 g Sbst.: 0.3950 g $BaSO_4$.

$C_9H_8OS_2$. Ber. C 55.04, H 4.11, S 32.68
Gef. » 55.12, » 4.46, » 32.73.

Mol.-Gewicht, bestimmt in Benzol (0.2261 g Sbst., 13.39 g Benzol: 0.437° Depression. — 0.3608 g Sbst., 13.39 g Benzol: 0.701° Depression).
$C_9H_8OS_2$. Ber. 196.2. Gef. 197, 196.

Dimethyläther, $C_9H_6OS_2(CH_3)_2$.

0.46 g Natrium und 2 g Säure wurden in 30 ccm Methylalkohol gelöst und mit 5 ccm Jodmethyl bis zur Blaßgelbfärbung am Rückfluß erwärmt. Nach dem Verjagen des überschüssigen Jodmethyls wurde mit Wasser ein braungelb gefärbter Niederschlag (2.2 g) ausgefällt, der, mehrmals aus Essigäther-Petroläther umkrystallisiert, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 93—94° bildet. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Essigäther, Chloroform, wenig löslich in kaltem Ligroin und Petroläther.

0.1570 g Sbst.: 0.3362 g CO_2, 0.0794 g H_2O. — 0.1456 g Sbst.: 0.3063 g $BaSO_4$. — 0.1328 g Sbst.: 0.2790 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{12}OS_2$. Ber. C 58.87, H 5.4, S 28.6.
Gef. » 58.92, » 5.66, » 28.93, 28.84.

Mol.-Gewicht, bestimmt in Benzol (0.1237 g Sbst., 12.66 g Benzol: 0.230° Depression. — 0.2813 g Sbst., 12.66 g Benzol: 0.499° Depression).
$C_{11}H_{12}OS_2$. Ber. 224.2. Gef. 217, 226.

Dibenzyläther, $C_9H_6OS_2(CH_2.C_6H_5)_2$.

Er wurde mittels Benzylchlorid dargestellt. Ausbeute quantitativ. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Essigäther, Benzol, schwer löslich in Petroläther. Dünne, gelbe, glitzernde Nadeln vom Schmp. 113°.

0.1611 g Sbst.: 0.433 g CO_2, 0.0806 g H_2O. — 0.1244 g Sbst.: 0.1504 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{20}OS_2$. Ber. C 73.34, H 5.36, S 17.04.
Gef. » 73.30, » 5.59, » 16.61.

Mol.-Gewicht, bestimmt in Benzol (0.1400 g Sbst., 15.09 g Benzol: 0.134° Depression. — 0.2719 g Sbst., 15.09 g Benzol: 0.247° Depression).
$C_{23}H_{20}OS_2$. Ber. 376.3. Gef. 353, 372.

Monobenzyläther, $C_9H_7OS_2(CH_2.C_6H_5)$.

2 g Sbst. wurden mit 0.46 g Natrium in 50 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 1.3 g Benzylchlorid am Wasserbad 15 Minuten erwärmt. Die mit Eis gekühlte Lösung schied mit Wasser 0.4 g gelber Krystalle des Diäthers vom Schmp. 113° ab. Das rote Filtrat gab mit Säuren eine orangerote Fällung. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Petroläther, darauf aus Äther-Petroläther wurde der Monobenzyläther völlig vom unveränderten Ausgangsmaterial getrennt. Gelbe Krystalle vom Schmp. 49—50°, die in Alkalien, Essigäther, Äther, Benzol sehr leicht, in siedendem Petroläther reichlich, in kaltem Petroläther wenig löslich sind.

0.1067 g Sbst.: 0.2618 g CO_2, 0.0504 g H_2O. — 0.0819 g Sbst.: 0.1317 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{14}OS_2$. Ber. C 67.085, H 4.93, S 22.40.
Gef. » 66.92, » 5.28, » 22.1.

Die Dibenzoylverbindung, $C_9H_6OS_2(COC_6H_5)_2$, wird nach Schotten-Baumann dargestellt. 2 g Sbst. liefern 3.2 g braunes Rohprodukt, welches nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol-Ligroin hellgelbe, derbe, lichtbrechende Krystalle bildet. Schmp. 113—114°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigäther, schwer löslich in Petroläther.

0.1930 g Sbst.: 0.4810 g CO_2, 0.0712 g H_2O. — 0.1946 g Sbst.: 0.2274 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{16}O_3S_2$. Ber. C 68.28, H 3.99, S 15.86.
Gef. » 67.97, » 4.13, » 16.05.

Aufspaltung der Verbindung $C_9H_8OS_2$.

1. *Durch Ätzalkalien:* Eine Lösung von 1 g der Substanz in 5 ccm 40-prozentiger Natronlauge erstarrt nach ca. 3 Stunden zu einem festen Brei, der, durch Wasser wieder in Lösung gebracht, mit verdünnter Schwefelsäure unter lebhafter Schwefelwasserstoff-Entwicklung gelbe, krystallinische Massen abscheidet, die mit Chloroform extrahiert wurden. Es resultieren 0.62 g mit Harz verschmierte Krystalle, die sich als Benzoesäure erwiesen.

2. *Durch Ammoniak:* 2 g der Verbindung, in 10 ccm alkoholischem Ammoniak gelöst, wurden im Bombenrohr 3 Stunden auf 150—160° erhitzt. Die klare, rotbraune Lösung gab mit Äther eine Fällung von farblosen, leicht zerfließlichen Nadeln (0.7 g), die sich durch die typischen Farbenreaktionen, Schmelzpunkt und Verhalten beim Erhitzen als Rhodanammonium zu erkennen gaben. Das Filtrat vom Rhodanammonium lieferte 1.1 g Acetophenon.

3. *Durch siedendes Anilin:* 3 g Substanz wurden mit 12 g frisch destilliertem Anilin 4 Stunden in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen gekocht, wobei viel Schwefelwasserstoff entwich. Die entstandene hellrotbraune Flüssigkeit wurde in Äther aufgenommen, durch Salzsäure vom Anilin befreit und zur Entfernung saurer Produkte mit Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Verdampfen hinterließ die ätherische Lösung 1.4 g mit Harz durchsetzte Krystalle, die als Benzanilid identifiziert wurden.

Einwirkung von kaltem Anilin auf die Verbindung $C_9H_8OS_2$.

Beim Übergießen von 2 g Substanz mit 5 g Anilin erhält man momentan eine klare Lösung, die sich jedoch sehr bald unter Krystallabscheidung (vermutlich von Anilinsalz) trübt und nach wenigen Sekunden zu einem Krystallbrei erstarrt. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff lösen sich diese

Krystalle allmählich wieder auf. Nach 12-stündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, zunächst durch Salzsäure vom Anilin befreit und dann mit Alkalilauge geschüttelt. Die alkalische Lösung, die die Hauptmenge der entstandenen Produkte enthält, scheidet beim Versetzen mit Mineralsäuren einen Niederschlag ab. Er wird in Äther aufgenommen, nach dessen Verdampfen 2.2 g mit harzigen Schmieren durchsetzte Krystalle zurückbleiben. Öfteres Umlösen aus Benzol-Petroläther liefert hellgelbe, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, die leicht in Benzol, Essigäther schwer in Petroläther löslich sind. Schmp. 78.5°.

0.1947 g Sbst.: 0.5019 g CO_2, 0.0930 g H_2O. — 0.1918 g Sbst.: 0.1763 g $BaSO_4$. — 0.1890 g Sbst.: 9.6 ccm N (15°, 729 mm).

$C_{15}H_{13}OSN$. Ber. C 70.53, H 5.13, S 12.57, N 5.5.
Gef. » 70.30, » 5.34, » 12.62, » 5.78.

Mol.-Gewicht, bestimmt in Benzol (0.1449 g Sbst., 14.565 g Benzol: 0.197° Depression. — 0.3290 g Sbst., 14.565 g Benzol: 0.4350° Depression).

$C_{15}H_{13}OSN$. Ber. 255.2. Gef. 257, 265.

Das gleiche Produkt in etwas besseren Ausbeuten (2.44 g) wird bei 3-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad mit Anilin erhalten.

Phenacylderivat der Verbindung $C_{15}H_{13}OSN$.

1.3 g Substanz werden mit 0.12 g Natrium in wenig verdünntem Alkohol gelöst und 1.5 g Bromacetophenon zugegeben. Schon in der Kälte beginnt die Abscheidung von schwach grünen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 160—161° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, Essigäther, Äther, Petroläther, leichter in warmem Benzol, Toluol, Xylol und Tetrachloräthan.

0.1319 g Sbst.: 4.5 ccm N (20°, 731 mm).

$C_{23}H_{19}O_2NS$. Ber. N 3.76. Gef. N 3.82.

Oxydation der Verbindung $C_{15}H_{13}OSN$.

Die wäßrig-alkalische Lösung gibt beim Versetzen mit Hydroperoxyd einen eigelben Niederschlag, und kurz darauf tritt der intensive Geruch nach Carbylamin auf, der nachher mit dem Auftreten von Nitrobenzol verschwindet. Nach dem Entfernen des Nitrobenzols mit Äther scheidet Salzsäure farblose Krystalle von Benzoesäure aus. Im Filtrat fällt Bariumchlorid Bariumsulfat.

Verhalten der Verbindung $C_9H_6OS_2(CH_3)_2$ gegen Brom.

In wenig Eisessig wurden 2.24 g Dimethyläther gelöst und eine 10-prozentige Brom-Eisessig-Lösung in der Kälte bis zur schwachen Rotfärbung zugegeben, wozu ca. 20 ccm erforderlich waren. Die gut mit Eis gekühlte Lösung schied mit Wasser 2.5 g eines schwach gefärbten Produkts ab, danach dem Umlösen aus siedendem Petroläther glänzende, hellgelbe Krystalle vom Schmp. 52.5—53.5° liefert, die in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind. Das Produkt läßt sich nur unter Licht- und Luftabschluß unverändert aufbewahren.

0.1510 g Sbst.: 0.2425 g CO_2, 0.0508 g H_2O. — 0.1606 g Sbst.: 0.0984 g AgBr. — 0.1606 g Sbst.: 0.2482 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{11}OS_2Br$. Ber. C 43.54, H 3.66, Br 26.37, S 21.15.
Gef. » 43.8, » 3.76, » 26.07, » 21.26.

Oxydation der Verbindung $C_9H_8OS_2$.

Die stark alkalische Lösung von 2 g Substanz in 250 ccm verdünnter Natronlauge wurde mit 50 ccm einer 8-prozentigen Ammoniumpersulfatlösung versetzt. Nach wenigen Minuten scheidet sich das Reaktionsprodukt in gelben Flocken ab, die nach sorgfältigem Trocknen aus Xylol oder Tetrachloräthan umgelöst wurden. Das reine Produkt stellt hell goldgelbe, zwischen 206—207° schmelzende Nadeln vor, die in Benzol, Eisessig, Essigäther schwer, in Äther, Aceton, Chloroform, Alkohol sehr schwer, in Petroläther nicht löslich sind.

0.0836 g Sbst.: 0.1864 g CO_2, 0.0270 g H_2O. — 0.0817 g Sbst.: 0.1610 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{12}O_2S_3$. Ber. C 60.6, H 3.4, S 26.99.
Gef. » 60.8, » 3.61, » 27.06.

Die Versuche werden fortgesetzt.

---

200. H. Apitzsch und C. Kelber: Über Thio-γ-pyron-Derivate.

[VII. Mitteilung, aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. April 1910.)

Die Dioxy-thio-γ-pyrondithiophen-dicarbonsäureester werden nach H. Apitzsch[1]) beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in blaurote Farbstoffe übergeführt, die, waren die Anschauungen über die Natur des Ausgangsmaterials richtig, Verwandte des Thioindigos sein sollten. Das Verfahren erschien jedoch zur Beantwortung dieser Frage nicht einwandsfrei, da die heiße Schwefelsäure vielleicht auch eine kompliziertere Reaktion veranlaßt haben konnte. Wir ließen deshalb nach Friedländer[2]) an Stelle der Ester Alkalisalze der Chlor-essigsäure und des α,α_1-Disulfhydryl-thio-γ-pyron-β,β_1-dicarbonsäureesters[3]) auf einander einwirken und gelangten so zu den Salzen der *O*-Dicarboxäthyl-thio-γ-pyronylen-bis-thioglykolsäure.

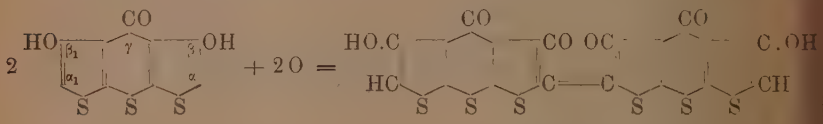
---

[1]) Diese Berichte **41**, 4048 [1908]. [2]) Ann. d. Chem. **351**, 390 [1907].
[3]) Diese Berichte **41**, 4029 [1908].

Diese werden bei vorsichtigem Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge unter Abspaltung von Wasser und Alkohol in die Salze der Dioxy-thio-γ-pyron-dithiophen-dicarbonsäure übergeführt, die beim Kochen mit Eisessig 2 Mol. Kohlendioxyd abgibt. Die entstandene Dioxyverbindung des Thio-γ-pyron-dithiophens (I) wird in alkalischer Lösung, wie wir erwarteten, zu Farbstoffen oxydiert. Die äußerst geringe Löslichkeit dieser Verbindungen erschwert leider die Untersuchung sehr und macht ihre Reinigung z. T. unmöglich.

Bei der Oxydation mit Bromlauge erhält man je nach der Menge des Broms violette bis reinblaue Lösungen, aus denen Mineralsäuren braunrote, verschieden getönte, flockige Niederschläge ausfällen, die in Alkalien wieder mit der ursprünglichen Farbe löslich sind. Da für die Einheitlichkeit der gebildeten Farbstoffe, die durch überschüssiges Brom sofort zerstört werden, keine Sicherheit bestand, verzichteten wir auf ihre weitere Untersuchung, zumal uns daran lag, wasserstofffreie, demnach alkaliunlösliche Produkte zu erhalten. Bei genügend weitgehender Oxydation konnte man unter ringförmigem Zusammenschluß mehrerer Moleküle die Bildung wasserstofffreier Verbindungen erwarten, die einen wertvollen Beweis für die Konstitution jener Thiopyronderivate bilden mußte. Wir glaubten uns am Ziel, als aus der überschüssiges Kali enthaltenden Lösung der Dioxyverbindung auf Zusatz von Ferricyankalium- oder Ammoniumpersulfatlösung ein tiefschwarzer, flockiger Niederschlag ausfiel.

Dieser enthielt jedoch auch nach dem Auswaschen, Auskochen, Zentrifugieren beträchtliche Mengen Kalium. Beim Behandeln mit Mineralsäuren verwandelt sich der schwarze Niederschlag in braunrote Flocken, die auch nach sehr langem Auswaschen einen geringen Aschegehalt zeigten. Die Analyse einer mit Mineralsäuren behandelten, gut ausgewaschenen Probe gab, auf aschefreie Substanz bezogen, bis auf den etwas zu niedrig gefundenen Schwefel gut auf die Formel II eines Bis-β-oxy-thio-γ-pyrondithiophenindigos stimmende Zahlen.

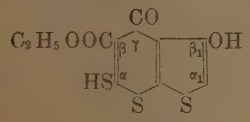


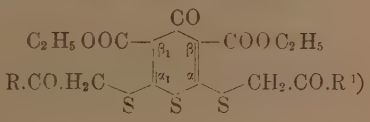
Der Kaliumgehalt der schwarzen Niederschläge schwankt; bei Verwendung von Ferricyankalium erhält man meist Zahlen, die auf

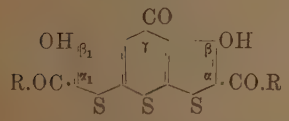
ein saures, mit Ammoniumpersulfat solche, die auf ein neutrales Kaliumsalz hinweisen. Doch scheinen auch unter Umständen Gemische zu entstehen.

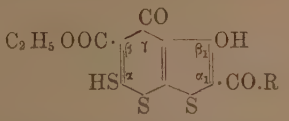
Verwendet man bei der Darstellung des Dioxy-thio-γ-pyrondithiophens die Chloracetate nicht im Überschuß, so erhält man als Nebenprodukt orangerotes α-Sulfhydryl-β-carboxäthyl-thio-γ-pyron-β_1-oxythiophen (III), das sich durch seine Löslichkeit in Essigsäure und Alkalicarbonat vom Dithiophenderivat unterscheidet. Die Oxydation in alkalischer Lösung gibt prächtige rote bis violette Lösungen, aus denen Mineralsäuren nicht näher untersuchte braunrote Niederschläge abscheiden.

Die einzelnen Phasen der zu der Dioxyverbindung des Thio-γ-pyrondithiophens führenden Reaktion ließen sich infolge der Unmöglichkeit, die Zwischenprodukte zu reinigen, analytisch nicht verfolgen. Dies gelingt bei den analogen Kondensationsprodukten des Disulfhydryl-thio-γ-pyrondicarbonsäureesters mit Chloraceton und mit Brom-acetophenon. Die hier entstehenden Verbindungen (IV, V, VI) krystallisieren gut und wurden analysiert.

III. 

IV. 

V. 

VI. 

Die der Formel V entsprechenden Endprodukte sind im Gegensatz zu dem in Kalilauge relativ leicht löslichen Dioxy-thio-γ-pyrondithiophen in Alkalien sehr schwer löslich. Bei der Oxydation geben sie keine charakteristischen Farbenreaktionen. Mit Phenylhydrazin bilden sie Hydrazone, von denen das Chloracetonderivat nach der Analyse auffallenderweise statt des erwarteten Di- ein Trihydrazon ist. Ob hieran der Thiopyronkern oder einer der beiden Thiophenringe mit einer Carbonylgruppe beteiligt ist, bleibt unentschieden.

Die durch einseitige Kondensation erhaltenen, der Formel VI entsprechenden Verbindungen sind ebenso wie ihr Analoges (III) von orangeroter Farbe.

---

[1]) R bedeutet CH_3 bezw. C_6H_5.

Von den Chloraceton-Derivaten ist das erste (IV) farblos, die entsprechende Bromacetophenon-Verbindung blaßgelb. Die mit dem Eintritt des Benzolkerns verbundene Vertiefung der Farbe tritt deutlich auch bei den beiden gelben Endprodukten (V) zutage. Die Diacetylverbindung des gelben Dioxy-thio-γ-pyrondithiophens, das Isomere des gelben Chloraceton-Endprodukts, ist farblos.

Experimentelles.

β,β_1-Dioxy-thio-γ-pyrondithiophen, $C_9H_2OS_3(OH)_2$ (I).

16 g β,β_1-Dicarboxäthyl-thio-γ-pyron-α,α_1-dithiol[1]) werden mit 5.3 g Natriumcarbonat, 20 g (berechnet 11.65 g) chloressigsauren Natrium und wenig Wasser 15 Minuten auf 60—70° erwärmt. Bei dieser Temperatur vollzieht sich unter Orangefärbung der anfangs hellgelben Flüssigkeit die Bildung des Natriumsalzes der β,β_1-Dicarboxäthyl-thio-γ-pyronylen-bis-thioglykolsäure, die, ein nicht krystallisierbares gelbes Öl, nicht isoliert zu werden braucht. Nachdem die vorher abgekühlte Lösung mit 10 ccm 10-fachnorm. Natronlauge[2]), versetzt ist, erwärmt man sie wieder auf ca. 50°, bis sie zu einer rotbraunen Gallerte erstarrt. Dann gibt man Eisessig bis zur stark sauren Reaktion zu und kocht bis zum Aufhören der baldbeginnenden Kohlendioxyd-Entwicklung.

Man erhält so die β,β_1-Dioxyverbindung des Thio-γ-pyrondithiophens in Gestalt eines gelben bis braunen, oft aus feinen Nädelchen bestehenden Niederschlags, der abgenutscht und gut mit Wasser ausgewaschen wird. Ausbeute an Rohprodukt 10 g, gleich 80% der Theorie (ber. 12.8 g).

Die Substanz ist in den üblichen organischen Solvenzien sehr schwer löslich. Aus siedendem Xylol oder Tetrachloräthan umkrystallisiert, bildet sie goldgelbe, glänzende Prismen und schmilzt bei 255° unter Zersetzung. In Natronlauge und Barytwasser sehr schwer, in überschüsiger Kalilauge leicht löslich.

0.1209 g Sbst.: 0.1867 g CO_2, 0.0172 g H_2O. — 0.1677 g Sbst.: 0.4566 g $BaSO_4$. — 0.1958 g Sbst.: 0.5327 g $BaSO_4$.

$C_9H_4O_3S_3$. Ber. C 42.15, H 1.58, S 37.54.
Gef. » 42.11, » 1.59, » 37.39, 37.36.

Diacetylverbindung, $C_9H_2OS_3(O.CO.CH_3)_2$.

Während alle Versuche, die Dioxyverbindung zu alkylieren, erfolglos waren, gelang die Darstellung einer Diacetylverbindung.

0.64 g Dioxy-thiopyrondithiophen wurden mit 30 g Eisessig, 5 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 15 Minuten am

[1]) Im Folgenden kurz mit Dithiol bezeichnet.

[2]) Die Kaliumsalze und Kalilauge sind nicht zu empfehlen, da bei ihrer größeren Löslichkeit der Endpunkt der Reaktion schwieriger zu erkennen, ein unnötiges Erwärmen des gegen überschüssiges Alkali empfindlichen Reaktionsprodukts aber unbedingt zu vermeiden ist.

Steigrohr gekocht. Nach Zersetzung des überschüssigen Anhydrids mit Wasser scheiden sich auf Zusatz von Kochsalz 0.87 g des schwach gefärbten Rohprodukts ab, das in Benzol, Chloroform, Essigäther, heißem Ligroin löslich, in kaltem Petroläther unlöslich ist.

Rein bildet es farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 174°.

0.0784 g Sbst.: 0.1318 g CO_2, 0.017 g H_2O. — 0.0687 g Sbst.: 0.1412 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_8O_5S_3$. Ber. C 45.85, H 2.37, S 28.27.
Gef. » 45.85, » 2.42, » 28.22.

α-Sulfhydryl-β-carboxäthyl-thio-γ-pyron-β_1-oxythiophen $C_7HOS_2(SH)(CO.OC_2H_5)(OH)$ (III).

3.2 g Dithiol, 1.06 g Natriumcarbonat und 1.3 g chloressigsaures Natrium wurden wie oben behandelt. Die Ausbeute an Dioxy-thiopyrondithiophen betrug dann nur 0.3 g. Aus dem orangeroten essigsauren Filtrat wurden mit Mineralsäuren 2.4 g der gewünschten Verbindung abgeschieden.

Orangerote Prismen, zuweilen gelbe Nadeln. Beide Formen gehen beim Umkrystallisieren in einander über. In Chloroform, Eisessig, Essigäther, Benzol leicht, in Äther, Petroläther schwerer löslich. Bei 160° färbt die Substanz sich dunkler und schmilzt bei 174.5° unter Zersetzung.

0.1555 g Sbst.: 0.2376 g CO_2, 0.0394 g H_2O. — 0.0966 g Sbst.: 0.2334 g $BaSO_4$. — 0.1380 g Sbst.: 0.3316 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_8O_4S_3$. Ber. C 41.64, H 2.80, S 33.37.
Gef. » 41.67, » 2.83, » 33.18, 32.99.

Bis-β-Oxy-thio-γ-pyrondithiophenindigo (II)

wird am besten als Kaliumsalz durch Oxydation der wäßrigen, überschüssiges Ätzkali enthaltenden Lösung der Dioxyverbindung (I) dargestellt.

2.56 g der letzteren wurden in 100 ccm Wasser suspendiert, mit 25 ccm 12-prozentiger Kalilauge in Lösung gebracht und allmählich mit einer ca. 14-prozentigen Ammoniumpersulfatlösung versetzt, bis das Oxydationsprodukt in dicken, tiefschwarzen Flocken abgeschieden ist. Verbraucht wurden ungefähr 50 ccm der Persulfatlösung. Nach gründlichem Auswaschen mit heißem Wasser und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bildet die Substanz ein unlösliches, schwarzes, amorphes und sprödes Pulver. Ein dem Aussehen nach gleiches Produkt erhält man bei der Oxydation mit Ferricyankalium.

Trotz Einhaltens bestimmter Bedingungen schwankt der Kaliumgehalt. Aus der großen Zahl der Bestimmungen seien folgende angeführt, von denen die beiden ersten auf ein saures, die beiden letzten auf ein neutrales Salz stimmen. Oft scheinen Gemische vorzuliegen.

0.2636 g Sbst.: 0.0396 g K_2SO_4. — 0.1656 g Sbst.: 0.0284 g K_2SO_4. — 0.1423 g Sbst.: 0.0434 g K_2SO_4. — 0.2083 g Sbst.: 0.0590 g K_2SO_4.

$C_{18}H_3O_6S_6K$. Ber. K 7.17. Gef. K 6.75, 7.7.
$C_{18}H_2O_6S_6K_2$. » » 13.4. » » 13.7, 12.72.

Zur Darstellung des freien Indigos werden die frischgefällten Kaliumsalze mit verdünnter Mineralsäure digeriert. Der gebildete freie Indigo besitzt in feiner Verteilung eine braunrote Färbung, nach dem Trocknen erscheint er schwarz. Er wird zunächst mit heißem Wasser gut ausgewaschen, von neuem mit verdünnter Säure digeriert und wieder ausgewaschen. Nach öfterem Wiederholen dieser Operationen bildete die getrocknete Substanz ein schwarzes, amorphes, unlösliches Pulver, das stets noch einen geringen Aschegehalt aufwies. Es gelang nicht, ein völlig aschefreies Produkt zu erzielen. Die Substanz zeigt keinen Schmelzpunkt. Versuche, sie im Vakuum durch Sublimation zu reinigen, schlugen fehl. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich, ohne zu sublimieren.

Die frisch dargestellten Kaliumsalze werden durch alkalische Hydrosulfitlösung schon in der Kälte in einen rötlich-braunen, nicht näher untersuchten Körper verwandelt. Eine eigentliche Küpe entstand dabei nicht. Gegen die Faser war die Substanz indifferent.

0.3670 g Sbst.: 0.0035 g K_2SO_4 = 0.43 % K. — 0.4011 g Sbst.: 0.0039 g K_2SO_4 = 0.44 % K. — 0.1429 g Sbst. (aschefrei): 0.2210 g CO_2, 0.0132 g H_2O. — 0.1309 g Sbst. (aschefrei): 0.3496 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_4O_6S_6$. Ber. C 42.49, H 0.79, S 37.82.
Gef. » 42.18, » 1.03, » 36.70.

β,β₁-Carboäthyl-α,α₁-diacetonyldithiol-thio-γ-pyron,
$C_5OS(CO.OC_2H_5)_2(S.CH_2.CO.CH_3)_2$ (IV).

Zu einer wäßrigen Lösung von 1.6 g Dithiol in etwas weniger als der berechneten Menge Natriumcarbonat gibt man 1.5 g Chloraceton (ber. 0.93 g) in 30 ccm Alkohol und erwärmt kurze Zeit auf ca. 60°. Man kühlt die blaßgelbe Flüssigkeit ab und versetzt mit Wasser. Dabei scheiden sich schwach rötlich gefärbte Nadeln ab, die aus Essigäther-Petroläther umkrystallisiert wurden.

Glänzende, zu Büscheln vereinigte, farblose Nadeln vom Schmp. 77°, die, außer in kaltem Petroläther und Ligroin, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Ausbeute quantitativ.

0.1366 g Sbst.: 0.2354 g CO_2, 0.0580 g H_2O. — 0.1271 g Sbst.: 0.2050 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{20}O_7S_3$. Ber. C 47.19, H 4.66, S 22.25.
Gef. » 47.00, » 4.75, » 22.16.

β, β_1-Dioxy-α, α_1-diacetyl-thio-γ-pyrondithiophen,
$C_9OS_2(OH)_2(CO.CH_3)_2$ (V),

entsteht in Gestalt seines Alkalisalzes aus der eben beschriebenen Diacetonylverbindung unter Abspaltung von je 2 Mol. Wasser und Alkohol und unter Ringschluß, sobald sie mit freiem Alkali in Berührung kommt. Durch Umsetzen mit Essigsäure erhält man die freie, schwer lösliche Verbindung, die nur aus hochsiedenden Lösungsmitteln umkrystallisiert werden kann. Die hellgelben Nadeln zersetzen sich bei ca. 300° und färben sich bei Berührung mit Alkalien dunkelgelb.

0.0986 g Sbst.: 0.1656 g CO_2, 0.0220 g H_2O. — 0.1028 g Sbst.: 0.2102 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_8O_5S_3$. Ber. C 45.85, H 2.37, S 28.27.
Gef. » 45.80, » 2.49, » 28.08.

Die Verbindung wird durch vorsichtiges Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin in ein Trihydrazon, $C_{33}H_{26}O_2S_3(:N.NH.C_6H_5)_3$, verwandelt. Es bildet glänzendrote Tafeln, die sich ohne scharfen Schmelzpunkt bei 261° zersetzen. Die Substanz ist schwer löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, leichter in heißem Nitrobenzol und Äthylenbromid, woraus sie in dünnen, gelben Nadeln krystallisiert.

0.1096 g Sbst.: 0.2436 g CO_2, 0.0438 g H_2O. — 0.1095 g Sbst.: 13.2 ccm N (743 mm, 20°). — 0.1099 g Sbst.: 0.1254 g $BaSO_4$.

$C_{31}H_{26}O_2N_6S_3$. Ber. C 60.94, H 4.29, N 13.77, S 15.75.
Gef. » 60.60, » 4.47, » 13.73, » 15.67.

α-Sulfhydryl-β-carboxäthyl-thio-γ-pyron-α_1-acetyl-β_1-oxythiophen, $C_7OS_2(CO.OC_2H_5)(SH)(OH)(CO.CH_3)$ (VI).

3.2 g Dithiol wurden mit 1.06 g Natriumcarbonat in wenig Wasser gelöst, 1 g Chloraceton (ber. 0.93 g) und so viel Alkohol zugegeben, bis eine klare Lösung entstand. Diese wurde 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, abgekühlt, mit 2 ccm 10-fachnorm. Natronlauge versetzt und wieder erwärmt, bis sie zu einer Gallerte erstarrte. Mit Essigsäure wurde dann die geringe Menge (0.13 g) der nebenbei entstandenen Verbindung V, im Filtrat hiervon mit Mineralsäuren die Verbindung VI abgeschieden. Ausbeute an rotgelbem Rohprodukt 2.4 g.

Leicht löslich in Essigäther und in Benzol, schwerer in Chloroform, Alkohol, Äther, Ligroin und in Petroläther. Aus warmem Chloroform umkrystallisiert, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 143—144°. Die Substanz war in Alkalien und Ammoniak mit blaßgelber Farbe leicht löslich.

0.1207 g Sbst.: 0.1917 g CO_2, 0.0348 g H_2O. — 0.1458 g Sbst.: 0.3082 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{10}O_5S_3$. Ber. C 43.59, H 3.05, S 29.12.
Gef. » 43.32, » 3.22, » 29.02.

β, β_1-Dicarboxäthyl-α, α_1 diphenacyldithiol-thio-γ-pyron, $C_5OS(CO.OC_2H_5)_2(S.CH_2.CO.C_6H_5)_2$ (IV),

erhält man in derselben Weise wie das Chloracetonderivat aus dem Dithiol und überschüssigem Brom-acetophenon. Ausbeute quantitativ. Hellgelbe, in Chloroform, Benzol sehr leicht, in Eisessig, Alkohol schwer, in Äther, Petroläther, Ligroin unlösliche Blättchen vom Schmp. 142—143°.

0.1100 g Sbst.: 0.2342 g CO_2, 0.0440 g H_2O. — 0.1080 g Sbst.: 0.1347 g $BaSO_4$.

$C_{27}H_{24}O_7S_3$. Ber. C 58.23, H 4.35, S 17.29.
Gef. » 58.07, » 4.46, » 17.13.

β, β_1-Dioxy-α, α_1-dibenzoyl-thio-γ-pyrondithiophen, $C_9OS_3(OH)_2(CO.C_6H_5)_2$ (V),

wird am besten aus der vorigen Verbindung $C_{27}H_{24}O_7S_3$ auf folgende Weise gewonnen: Zu einer Lösung von 1.11 g der Substanz in 10 ccm Pyridin werden 20 ccm Normalkalilauge gegeben. Dabei fällt das gelbe, unlösliche Kaliumsalz aus, das man mit wäßriger Salzsäure umsetzt. Ausbeute quantitativ. Das Rohprodukt (0.93 g) wird aus Xylol umkrystallisiert. Man erhält 0.79 g tiefgelbe, flache, gezackte Blättchen, die nach vorhergehendem Sintern bei 245° schmelzen und in den üblichen organischen Solvenzien nur schwer löslich sind.

0.1146 g Sbst.: 0.2494 g CO_2, 0.0298 g H_2O. — 0.1209 g Sbst.: 0.1826 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{12}O_5S_3$. Ber. C 59.44, H 2.6, S 20.72.
Gef. » 59.35, » 2.9, » 20.75.

α-Sulfhydryl-β-carboxäthyl-thio-γ-pyron-α_1-benzoyl-β_1-oxythiophen, $C_7OS_2(CO.OC_2H_5)(SH)(OH)(CO.C_6H_5)$ (VI),

wird dargestellt wie die Acetylverbindung $C_{12}H_{10}O_5S_3$. Als Nebenprodukt entsteht in geringer Menge die Dibenzoylverbindung $C_{23}H_{12}O_5S_3$.

Die Substanz bildet orangerote, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 157°.

Löslich in Alkalien und den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem Petroläther und Ligroin.

0.1076 g Sbst.: 0.2049 g CO_2, 0.0304 g H_2O. — 0.0970 g Sbst.: 0.1724 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{12}O_5S_3$. Ber. C 52.00, H 3.08, S 24.52.
Gef. » 51.97, » 3.16, » 24.41.

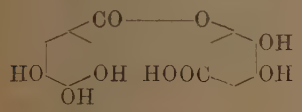
201. M. Nierenstein: Beitrag zur Kenntnis der Gerbstoffe. III[1]). Über Ellagen-gerbsäure.

(Eingeg. am 20. April 1910; mitget. in der Sitzg. von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

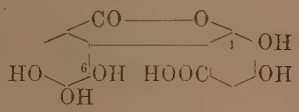
Die Ellagengerbsäure, $C_{14}H_{10}O_{10}$ (Löwe)[2]) kommt in einer Reihe von Pflanzen vor[3]) und unterscheidet sich von der Ellagsäure durch ihre Löslichkeit in Wasser und Alkohol. Bei längerem Kochen mit Wasser liefert sie Ellagsäure; die Ellagengerbsäure wird demnach entweder als Glucosid der Ellagsäure oder als Kondensationsprodukt der Ellagsäure und Gallussäure aufgefaßt[4]). Von anderer Seite wird ihre Existenz überhaupt bezweifelt und die Ellagengerbsäure als kolloidal gelöste Ellagsäure betrachtet[5]).

Die nähere Erforschung dieser amorphen Substanz schien insofern von Interesse, als die Ellagengerbsäure vielleicht mit dem Leukotannin im genetischen Zusammenhange stehen könnte und so vielleicht den Mechanismus der Bildung von Purpurotannin aufklären dürfte[6]). Versuche, diese Gerbsäure im krystallisierenden Zustand zu erhalten, sind bisher fehlgeschlagen, und es ist mir erst vor kurzem gelungen, die Ellagengerbsäure durch öfteres Carboäthoxylieren und Verseifen mittels Pyridin nach der Emil-Fischerschen Methode[7]) rein zu erhalten. Das so gereinigte Produkt krystallisiert aus Pyridin und Essigsäure und erwies sich als das Diglucosid der Luteosäure (II), des intermediären Produkts der Oxydation von Digallussäure (Tannin) (I) zu Ellagsäure (III).

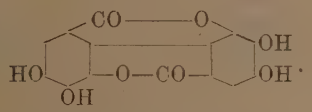
I.



II.



III.



[1]) Diese Berichte **40**, 4575 [1907]; **42**, 353 [1909].

[2]) Ztschr. f. analyt. Chem. (Fresenius) **14**, 40 [1876].

[3]) Löwe, l. c.; Trimble und Peacock, Amer. Chem. Journ. **15**, 344 [1893]; Bjolibeschsky, Pharm. Journ. **22**, 3 [1900]; A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1307 [1896]; A. G. Perkin und Nierenstein, ibid. **87**, 1432 [1905].

[4]) A. G. Perkin und Nierenstein, l. c.

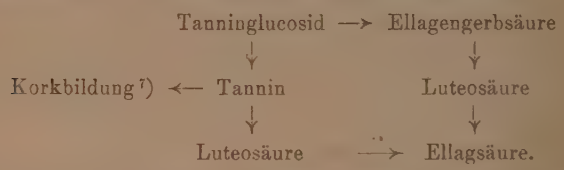
[5]) H. R. Procter, Leather Industries Laboratory Book, p. 136 [1908].

[6]) Nierenstein, diese Berichte **42**, 1122 [1909].

[7]) Diese Berichte **41**, 2885 [1908]; Ann. d. Chem. **372**, 32 [1910]; vergl. auch Nierenstein, diese Berichte **43**, 628 [1910].

Was nun die Stellung der Zuckerreste in der Luteosäure anbetrifft, so ist es sehr wahrscheinlich, daß der eine Rest in der Hydroxylgruppe 6 verankert ist[1]). Ellagengerbsäure wird nämlich beim Erwärmen mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure unverändert zurück erhalten. Dagegen geht Luteosäure, in der die Hydroxylgruppe frei ist, unter denselben Bedingungen glatt in Ellagsäure über[2]). Zweifelhaft dagegen ist die Stellung des zweiten Zuckerrestes, da die Ellagengerbsäure mit Eisenchlorid Grünfärbung gibt, was auf zwei *ortho*-ständige Hydroxyle schließen läßt[3]).

Obwohl diese Mitteilung keinesfalls die Bildung des Purpurotannins aufklärt, so liefert sie einen interessanten Beitrag zur Physiologie der Gerbstoffe. Sieht man nämlich dieselben als Vehikel des Zuckers in der Ökonomie der Pflanze an[4]), so kann man sich die »Blume« resp. Ellagsäurebildung[5]) und Verwendung der Gerbstoffe im Verkorkungsprozeß[6]) schematisch folgendermaßen denken:



Es handelt sich also bei diesen Vorgängen um die Bildung in Wasser unlöslicher Produkte (Entgiftungsmechanismus im pflanzlichen Organismus) nach erfolgter Ablagerung des Zuckers. Diese Annahme wird um so wahrscheinlicher, als ich neben der Ellagsäure in den

[1]) Dieser Bezeichnung liegt das von Herzig und Pollak (Monatsh. f. Chem. **29**, 263 [1908]) vorgeschlagene Schema für Ellagsäure und andere ähnliche Verbindungen zugrunde.

[2]) Nierenstein, diese Berichte **41**, 3015 [1908]; **42**, 353 [1909].

[3]) Wir haben es hier mit einem Gerbstoff der Pyrogallol-Reihe, der mit $FeCl_3$ Grünfärbung gibt, zu tun. Diese Beobachtung ist einstweilen alleinstehend und von Bedeutung für die Klassifikation der Gerbstoffe. Vergl. M. Nierenstein, diese Berichte **40**, 4575 [1907] und Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden (Abderhalden) **2**, 996 [1909].

[4]) Czapek, Biochemie der Pflanzen **2**, 587 [1905].

[5]) Nierenstein, diese Berichte **41**, 3015 [1908].

[6]) Drabble und Nierenstein, Biochem. Journ. **2**, 96 [1907]; Nierenstein und Webster, diese Berichte **41**, 80 [1908].

[7]) Da es mir bisher niemals gelungen ist, Zucker im Kork nachzuweisen, so nehme ich die Verkorkung erst in diesem Stadium des Metabolismus der Pflanze an.

Myrobalanen auch das Tanninglucosid, Tannin, Luteosäure und Ellagengerbsäure nachgewiesen habe[1]).

Experimenteller Teil.

Carboäthoxylierung der Ellagengerbsäure und darauf folgende Verseifung.

10 g Myrobalanen-Ellagengerbsäure — nach Löwe dargestellt und durch Dialysieren gegen viel Wasser gereinigt — werden in in 150 ccm 2-*n*. Kalilauge durch längeres Schütteln gelöst, filtriert und mit 8 g chlorameisensaurem Äthyl in zwei Portionen versetzt (lebhaftes Schütteln!). Nachdem der stechende Geruch des Esters verschwunden ist, werden weitere 75 ccm 2-*n*. Kalilauge und 4 g chlorameisensaures Äthyl hinzugefügt. Man hat dann letzteres im Überschuß, und sein charakteristischer Geruch verschwindet erst in 3—4 Stunden. Hierauf wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und filtriert. Erwärmt man den Niederschlag mit Pyridin — es empfiehlt sich, das Pyridin mit Wasser (1 : 2) zu verdünnen, so scheidet sich unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung die freie Säure aus. Auch hier, wie beim Tannin, empfiehlt es sich, die Carboäthoxylierung 2—3-mal zu wiederholen.

$$\text{Ellagengerbsäure, } \left.\begin{matrix} CO.C_6H(OH)_3 \\ O-C_6H(OH)_2(CO_2H) \end{matrix}\right\} (C_6H_{10}O_5)_2 + 3\,H_2O.$$

Die so durch Carboäthoxylieren gereinigte Säure krystallisiert aus Pyridin und Essigsäure (1 : 1) in schwach gelblich gefärbten Nadeln, die zwischen 329—336° schmelzen und bei 300—306° zu sintern beginnen[2]). Die Gerbsäure wird von Gelatinelösung gefällt und von Hautpulver quantitativ gebunden. Zwei Analysen nach der Hautpulver-Methode ergaben: 99.7 und 98.4 % Gerbstoff. Mit Salpetersäure gibt sie die für Ellagsäure charakteristische Grießmeyersche Reaktion. Die Säure ist optisch-aktiv.

[1]) Nierenstein, Collegium **1905**, 21; ibid. **1905**, 197; diese Berichte **42**, 353 [1909]; Chem.-Ztg. **33**, 87 [1909]; bezügl. der Wanderung der Gerbstoffe vergl. Czapek, l. c.

[2]) Der Schmelzpunkt der Ellagengerbsäure ist ziemlich unscharf und schwankend, auch wird er weder durch öfteres Umkrystallisieren, Trocknen und langsames oder schnelles Erhitzen beeinflußt. Die erhaltenen Schmelzpunkte waren: 1. schnelles Erhitzen: 329—334° (sintert 307°), 334—336° (sintert 302°), 333—336° (sintert 300—302°) und 334—336° (sintert 301—302°); 2. langsames Erhitzen: 331—333° (sintert 302—306°), 333—335° (sintert 298—302°), 329—334° (sintert 300—304°), 332—334° (sintert 301—303°) und 330—333° (sintert 302—303°).

1.0898 g Substanz in 200 ccm Wasser gelöst. Drehung im 2.24-dm-Rohr bei 17° im Natriumlicht 2.17°, mithin

$$[\alpha]_D^{17} = +18.02^0.$$

Bei 110° getrocknet (3 Stunden), verliert die Säure 3 Mol. Krystallwasser.

$C_{26}H_{28}O_{19} + 3H_2O$. Ber. H_2O 7.73. Gef. H_2O 7.21.
$C_{26}H_{28}O_{19}$. Ber. C 48.47, H 4.34.
Gef. » 48.91, 48.72, » 5.12, 4.82.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Ellagsäure.

$C_{14}H_6O_8$. Ber. C 55.62, H 1.98.
Gef. » 55.11, » 2.21.

1.2360 g Ellagengerbsäure gaben 0.5436 g Ellagsäure. — 1.7326 g Ellagengerbsäure gaben 0.7710 g Ellagsäure.

Ber. Ellagsäure 48.44. Gef. Ellagsäure 43.09, 45.09.

Beim Erwärmen mit 10-proz. Natriumcarbonatösung und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die unveränderte Ellagengerbsäure.

$C_{26}H_{28}O_{19}$. Ber. C 48.47, H 4.34.
Gef. » 47.91, » 4.03.

Einwirkung von Emulsin auf Ellagengerbsäure.

3 g Ellagengerbsäure, in 800 ccm Wasser gelöst, werden mit Emulsin (6 g in 300 ccm Wasser suspendiert) bei Laboratoriumstemperatur drei Tage lang stehen gelassen. Der sich hierbei abscheidende Niederschlag wird über das Chinolinsalz gereinigt und die freie Luteosäure aus Pyridin und Essigsäure krystallisiert. Schmp. 337—340°.

$C_{14}H_8O_9$. Ber. C 51.02, H 2.42.
Gef. » 50.71, » 2.58.

Beim Erwärmen mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung entsteht Ellagsäure.

$C_{14}H_6O_8$. Ber. C 55 62, H 1.98.
Gef. » 55.44, » 2.16.

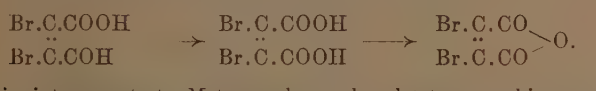
Bristol, Chem. Laborat. der Universität.

202. Otto Diels und Martin Reinbeck: Über Dibrom-maleinsäureanhydrid. (1. Mitteilung.)

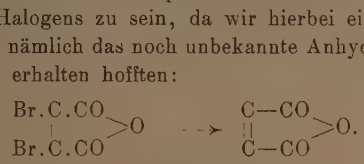
[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. April 1910.)

Zur Gewinnung des Dibrom-maleinsäureanhydrids geht man zweckmäßig von der Mucobromsäure aus, die sich nach dem Verfahren von Simonis[1]) aus Furfurol leicht und in beliebigen Quantitäten darstellen läßt. Bei richtig geleiteter Oxydation[2]) geht sie glatt in Dibrom-maleinsäure über, und diese kann dann ohne Schwierigkeit in das Anhydrid umgewandelt werden:



Die interessanteste Metamorphose des letzteren schien uns die Entziehung des Halogens zu sein, da wir hierbei ein Homologes des Kohlensuboxyds, nämlich das noch unbekannte Anhydrid der Acetylendicarbonsäure zu erhalten hofften:



Allein die Realisierung dieser Reaktion ist uns bisher nicht gelungen. Die beiden Bromatome sind sehr fest gebunden, und es besteht offenbar ein erheblicher Widerstand gegen die Bildung der gesuchten Verbindung. Auch die Verwendung von Dijod-maleinsäureanhydrid, welches wir uns für den gedachten Zweck herstellten, führte vorläufig zu keinem günstigeren Resultat. Trotzdem halten wir die Versuche nach dieser Richtung nicht für abgeschlossen und behalten uns ihre weitere Bearbeitung ausdrücklich vor.

Wir studierten ferner den Reaktionsverlauf zwischen Dibrom-maleinsäureanhydrid und Natriummalonester in der Voraussetzung, daß entweder 2 Moleküle Malonester mit dem Anhy-

---

[1]) Diese Berichte **32**, 2085 [1899]. — Wir haben uns der von Hrn. Robert Maas (Zur Kenntnis der γ-Aldehydosäuren, speziell ihrer Anhydride. Inauguraldissertation, Berlin 1908) ausgearbeiteten Modifikation der Simonisschen Arbeitsmethode bedient.

[2]) Die Oxydation der Mucobromsäure in Dibrommaleinsäure ist bereits von Hendrixson (Amer. Chem. Journ. **12**, 326 [1890]) beschrieben worden. Wir haben indessen gefunden, daß die Ausbeute sehr von den Versuchsbedingungen abhängt, und daher das Verfahren genau ausgearbeitet, ebenso die Umwandlung in das Anhydrid (vergl. den experimentellen Teil).

drid in Reaktion träten, oder eine zu einem Cyclopropenderivat führende Umsetzung stattfände:

$$CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 + \begin{matrix} Br.\overset{..}{C}.CO \\ Br.\overset{..}{C}.CO \end{matrix}\!\!>O$$

$$= 2HBr + (C_2H_5O_2C)_2C<\begin{matrix} C-CO \\ C-CO \end{matrix}>O.$$

Es zeigte sich indessen, daß die Komponenten in anderer Weise mit einander reagieren: Es findet eine einfache Addition statt unter Bildung eines wohl charakterisierten Produktes, dem auf Grund seines gesamten Verhaltens folgende Struktur zukommen dürfte:

$$\begin{matrix} Br.\overset{..}{C}.CO.CH(CO_2C_2H_5)_2 \\ Br.\overset{..}{C}.COOH \end{matrix}$$

Wie nicht anders zu erwarten, ist diese Substanz ziemlich empfindlich und erleidet leicht einen Zerfall in Dibrommaleinsäure und Malonester. Es ist daher auch verständlich, daß die Verseifung zu einer Ketonsäure oder dem ihr entsprechenden Keton:

$$\begin{matrix} Br.\overset{..}{C}.CO.CH_2.COOH \\ Br.\overset{..}{C}.COOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Br.\overset{..}{C}.CO.CH_3 \\ Br.\overset{..}{C}.COOH \end{matrix}$$

mit den üblichen Agenzien nicht gelingt. Es findet stattdessen stets eine hydrolytische Spaltung des Moleküls in dem eben erwähnten Sinne statt.

Dagegen ergab die Verseifung mit Bromwasserstoff-Eisessig ein wesentlich anderes und unerwartetes Resultat. Unter diesen Bedingungen werden nämlich nicht bloß die Äthylgruppen als Bromäthyl und die Carboxylgruppen des Malonester-Restes als Kohlendioxyd abgespalten, sondern es findet auch noch ein Ringschluß unter Bildung eines Cyclopenten-Derivates statt. Alles in allem wird man diese Umwandlung etwa folgendermaßen formulieren können:

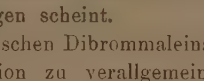
$$\begin{matrix} Br.\overset{..}{C}.CO.CH(CO_2C_2H_5)_2 \\ Br.\overset{..}{C}.COOH \end{matrix} + 2HBr$$

$$= 2C_2H_5Br + 2CO_2 + H_2O + \begin{matrix} Br.C.CO \\ Br.\overset{..}{C}.CO \end{matrix}\!\!>CH_2.$$

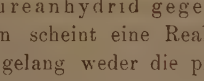
Das auf diesem Wege gewonnene Dibrom-cyclopentendion steht in gewisser Beziehung zu Produkten, die von Zincke und Rohde[1]), sowie von Wolff und Rüdel[2]) studiert worden sind. Die

[1]) Ann. d. Chem. **299**, 377 [1898]. [2]) Ann. d. Chem. **294**, 197 [1896].

letztgenannten Autoren sind auf einem völlig anderen Wege zu einer Verbindung von der Formel:



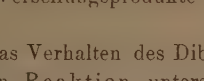
gelangt, deren Konstitution sie eindeutig bewiesen haben. Dasselbe Tribromid hofften wir durch Bromierung des von uns dargestellten Dibromcyclopentendions zu erhalten, wodurch seine Formel bewiesen worden wäre. Diese Umwandlung gelang uns indessen nicht; dagegen konnten wir unter den Bromierungsprodukten ein Tetrabromid in reinem Zustande isolieren, dem wir die Formel eines 2.2.4.5-Tetrabrom-1.3-diketo-R-cyclopentens:



beilegen, und dessen Entstehung uns die Richtigkeit der angegebenen Formulierung zu verbürgen scheint.

Es lag nahe, die zwischen Dibrommaleinsäureanhydrid und Malonester beobachtete Reaktion zu verallgemeinern, und so wurde das Verhalten von Maleinsäure-, Bernsteinsäure-, Brom-bernsteinsäure- und Phthalsäureanhydrid gegen Natriummalonester studiert. In allen Fällen scheint eine Reaktion im gleichen Sinne stattzufinden; allein es gelang weder die primär entstehenden Additionsprodukte, noch auch die durch Behandlung mit Bromwasserstoff daraus hervorgehenden Verseifungsprodukte in reinem Zustande abzuscheiden.

Schließlich wurde das Verhalten des Dibrommaleinsäureanhydrids bei der Grignardschen Reaktion untersucht. Wie sich herausstellte, verläuft diese völlig normal unter Bildung eines Lactons von der Zusammensetzung:



das man etwa als Dimethyl-dibrom-maleid bezeichnen könnte.

Dibrom-maleinsäure.

150 g fein gepulverte Mucobromsäure werden unter beständigem Schütteln in 65 ccm frische, rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) langsam eingetragen, wobei man die Temperatur auf 30—40° hält. Nachdem sich alles gelöst hat, überläßt man die Lösung weitere 12 Stunden bei derselben Temperatur sich selbst. Die Reaktionsflüssigkeit ist alsdann zu einem festen Kuchen langer, feiner, verfilzter Nadeln erstarrt, die aus Dibrommaleinsäure bestehen und von der

anhaftenden Salpetersäure durch Abpressen auf Ton befreit werden. Die Ausbeute beträgt etwa 140—150 g.

Die so dargestellte Dibrommaleinsäure ist nicht völlig rein; sie enthält Spuren einer Beimengung, die aus dem Anhydrid bestehen dürfte. Die Substanz schmilzt zwar im Capillarrohr bei schnellem Erhitzen bei 124—126°, was den Angaben von Hill[1]) (120—125°), Ciamician und Silber[2]) (123—125°), bezw. Wislicenus[3]) (123—123.5°) entsprechen würde. Jedoch weisen die von Kekulé[4]), sowie von Hill[5]) ausgeführten Analysen unzweifelhaft darauf hin, daß ihre Präparate nicht rein gewesen sind. In der Tat liegt der Schmelzpunkt der Dibrommaleinsäure erheblich höher, nämlich bei etwa 142°. Zur Gewinnung eines derartigen Produktes hat man nur nötig, die Oxydation der Mucobromsäure bei möglichst niederer Temperatur (höchstens 25—30°) und mit der zur Lösung eben nötigen Menge von Salpetersäure vorzunehmen. Zur Analyse wurde die so dargestellte Dibrommaleinsäure auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator über Natronkalk von der anhaftenden Salpetersäure befreit.

0.2563 g Sbst.: 0.1641 g CO_2. 0.0171 g H_2O. — 0.1131 g Sbst.: 0.1558 g AgBr.

$C_4H_2O_4Br_2$. Ber. C 17.52, H 0.74, Br 58.38.
Gef. » 17.46, » 0.75, » 58.62.

Dibrom-maleinsäureanhydrid.

140 g Dibrommaleinsäure werden mit 200 g Acetylchlorid übergossen und 1—2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt. Alsbald tritt eine lebhafte Entwicklung von Salzsäure-Dämpfen ein, und die Krystalle von Dibrommaleinsäure gehen allmählich in Lösung. Nachdem man die letzten Spuren ungelöster Substanz unter gelindem Erwärmen gelöst hat, läßt man die Flüssigkeit in einer geräumigen Krystallisierschale verdunsten. Das Anhydrid hinterbleibt dann in großen, schwach gelblich gefärbten, wohl ausgebildeten Krystallen, die man von der Mutterlauge trennt, auf Ton abpreßt und aus etwa der zwölffachen Menge siedenden Ligroins (vom Sdp. 90°) umkrystallisiert. Das Dibrommaleinsäureanhydrid bildet große, weiße, glänzende Nadeln, die bei 118—119° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 110—120 g.

Dijod-maleinsäureanhydrid.

Zu einer Lösung von 50 g Dibrommaleinsäureanhydrid in 320 ccm trocknem und frisch destilliertem Aceton werden 130 g Jodnatrium in mehreren Portionen hinzugegeben. Nach jeder Zugabe färbt sich die Lösung unter geringer

[1]) Diese Berichte **13**, 734 [1880]. [2]) Diese Berichte **20**, 2599 [1887].
[3]) Ann. d. Chem. **246**, 84 [1888]. [4]) Ann. d. Chem. **130**, 2 [1864].
[5]) loc. cit.

Erwärmung tiefbraunrot, während sich feinpulveriges Bromnatrium ausscheidet. Zwischen der Zugabe der einzelnen Portionen wird jedesmal kurz zum Sieden erhitzt. Nachdem alles eingetragen ist, erhält man noch 2 Stunden im Sieden, kühlt dann in Eis und filtriert vom Bromnatrium ab. Beim Abdunsten des Filtrates hinterbleibt eine braungefärbte, schmierige Krystallmasse, die am besten im Soxhletschen Apparat gründlich mit Äther extrahiert wird. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt das Dijodmaleinsäureanhydrid in noch nicht völlig reinem Zustande. Zur Reinigung wird es mehrmals aus siedendem Ligroin umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 30 g. Dies entspricht 45 % der Theorie. Beim Verarbeiten geringerer Quantitäten steigen die Ausbeuten auf 65 % der Theorie.

0.1958 g Sbst.: 0.1000 g CO_2, 0.0052 g H_2O. — 0.1375 g Sbst.: 0.1850 g AgJ.

$C_4O_3J_2$. Ber. C 13.72, H —, J 72.57.
Gef. » 13.93, » 0.30, » 72.73.

Das Dijodmaleinsäureanhydrid bildet glänzende, gelbe Nadeln, die im Capillarrohr bei 110° schmelzen. Es ist leicht löslich in Äther, Essigester, Methylal, schwer dagegen in Benzol und Petroläther. Von Ligroin wird es in der Kälte schwer, in der Wärme dagegen ziemlich leicht aufgenommen.

Darstellung der Estersäure, $\begin{matrix} Br.C.COOCH_3 \\ Br.\overset{\cdot\cdot}{C}.COOH \end{matrix}$.

2 g Dibrommaleinsäureanhydrid werden mit wenig Methylalkohol übergossen, wobei unter schwacher Erwärmung eine klare Lösung entsteht. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt eine Krystallmasse von wachsartiger Konsistenz, die zur Reinigung zunächst auf Ton abgepreßt und dann aus viel siedendem Petroläther umkrystallisiert wird.

0.2016 g Sbst.: 0.1529 g CO_2, 0.0271 g H_2O. — 0.2018 g Sbst.: 0.2642 g AgBr.

$C_5H_4O_4Br_2$. Ber. C 20.84, H 1.40, Br 55.54.
Gef. » 20.68, » 1.50, » 55.71.

Die Verbindung bildet lange, feine Nadeln und schmilzt bei 78—79°.

Addition von Malonester an Dibrom-maleinsäureanhydrid.

Entstehung der Verbindung

$$\begin{matrix} Br.C.CO.CH < \begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} \\ Br.\overset{\cdot\cdot}{C}.COOH \end{matrix}.$$

10 g Kalium werden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und zu dem mit etwa 600 ccm trocknem Äther verdünnten Kaliumäthylat 42 g Malonester in 600 ccm absolutem Äther hinzugefügt.

Der hierbei ausfallende Kaliummalonester wird durch etwa ½-stündiges Schütteln in eine möglichst gleichmäßige Suspension gebracht und alsdann mit einer Lösung von 32.8 g Dibrommaleinsäureanhydrid in etwa 600 ccm Äther in mehreren Portionen versetzt. Man beobachtet sofort beim Zufügen des Anhydrids eine schwach rosa Färbung und gleichzeitig eine deutliche Erwärmung des Reaktionsgemisches. Zur Vollendung der Reaktion schüttelt man das letztere etwa 14—15 Stunden, kühlt alsdann gut mit Eis und schüttelt das Gemisch mit wenig Eiswasser gründlich durch. Die hellrotbraun gefärbte, wäßrige Schicht wird von dem nur schwach gefärbten Äther getrennt und sofort mit der berechneten Menge eiskalter verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das hierbei sich abscheidende, schwach gefärbte und schwer bewegliche Öl wird mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum verdunstet. Das zurückbleibende Öl erstarrt allmählich zu einer hellgelben Krystallmasse, die zur Befreiung von einer öligen Beimengung auf Ton abgepreßt wird. Die Ausbeute beträgt etwa 32 g.

Zur Reinigung löst man das Rohprodukt zweckmäßig in kaltem Methylalkohol und fällt es durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wieder aus. Meist fällt es auch in diesem reinen Zustande zunächst als Öl aus, welches indessen beim Reiben erstarrt und sich in schöne, weiße Krystalle verwandelt. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2199 g Sbst.: 0.2578 g CO_2, 0.0580 g H_2O. — 0.1785 g Sbst.: 0.1606 g AgBr.

$C_{11}H_{12}O_7Br_2$. Ber. C 31.73, H 2.91, Br 38.44.
Gef. » 31.97, » 2.95, » 38.29.

Die Verbindung bildet in reinem Zustande kleine rhombische Blättchen, die, im Capillarrohr erhitzt, bei 76—77° schmelzen[1]). Sie ist in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester leicht löslich, schwer in Wasser, Petroläther und Ligroin.

Die Substanz ist ziemlich unbeständig. Bereits beim Aufbewahren tritt alsbald Geruch nach Malonester auf, und schließlich verschmiert die Substanz vollständig.

Sie bildet ein zwar ohne Schwierigkeit darstellbares, doch gleichfalls zersetzliches und empfindliches Kaliumsalz. Zu seiner Darstellung gibt man zu einer Lösung der Substanz in Methylalkohol eine

[1]) Der Schmelzpunkt ist von der Art des Erhitzens abhängig. Bei schnellem Erhitzen schmolz eine durch Ansäuern aus der alkalischen Lösung und Ausäthern erhaltene Probe bei 89—92°, bei langsamem Erhitzen bei 84—86°. Die durch Ausfällen aus der methylalkoholischen Lösung mit Wasser erhaltenen Präparate schmelzen meist bei 76—77°.

25-proz. methylalkoholische Kalilösung. Das Salz bildet kaum gefärbte, rhombische Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung wird die ursprüngliche Verbindung unverändert zurückgewonnen. Wird dagegen selbst eine verdünnte alkalische Lösung der Säure etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, so findet Zersetzung statt. Die faßbaren Spaltungsprodukte sind Malonester und Dibrommaleinsäure.

Ähnlich verläuft auch die Einwirkung des Semicarbazids. Es findet eine Aufspaltung des Moleküls statt, und man erhält eine Substanz von der Zusammensetzung des Dibrommaleinsäure-monosemicarbazids.

Umwandlung des Malonester-Additionsproduktes in 4.5-Dibrom-cyclopenten-1.3-dion,

$$\begin{matrix} Br.C.CO \\ \| \\ Br.C.CO \end{matrix} > CH_2.$$

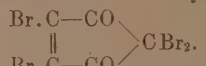
3 g der eben beschriebenen Verbindung werden mit $1^1/_2$ ccm einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Zunächst geht hierbei die Substanz mit schwach gelber Farbe in Lösung. Bald tritt dann eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung ein, und die Flüssigkeit färbt sich immer dunkler. Nach $2^1/_2$ Stunden wird der Versuch unterbrochen und das Rohr in einer Kältemischung sorgfältig abgekühlt, wobei sich aus der braunen Flüssigkeit schön glänzende Krystallblättchen abscheiden. Beim Öffnen des Rohres entweichen ziemlich beträchtliche Mengen von Kohlendioxyd, und deutlich läßt sich der Geruch nach Bromäthyl wahrnehmen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Methylalkohol gereinigt und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1505 g Sbst.: 0.1319 g CO_2, 0.0115 g H_2O. — 0.1260 g Sbst.: 0.1878 g AgBr.

$C_5H_2O_2Br_2$. Ber. C 23.62, H 0.79, Br 62.98.
Gef. » 23.90, » 0.85, » 63.43.

Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen im Capillarrohr bei 157—158°. Sie bildet schwach gelb gefärbte, perlmutterglänzende Blättchen von rhombischem Habitus. In Wasser ist sie schwer löslich, dagegen wird sie von Methyl- und Äthylalkohol in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen. Von Soda und Alkalien wird der Bromkörper mit tief rotbrauner Farbe gelöst, doch erhält man beim Ansäuern dieser Lösungen nur braune, amorphe Niederschläge.

Einwirkung von Brom auf Dibrom-cyclopenten-dion. Entstehung von 2.2.4.5-Tetrabrom-cyclopenten-1.3-dion,



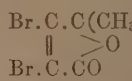
0.7 g Dibromcyclopentendion werden bei Zimmertemperatur in möglichst wenig Chloroform gelöst, 0.9 g Brom [= 2 Mol.] hinzugefügt und die Mischung im zerstreuten Tageslicht sich selbst überlassen. Bald entwickelt sich Bromwasserstoff, und die Lösung färbt sich heller. Nach etwa dreitägigem Stehen wird die schwach gefärbte Lösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, wobei schwach gelb gefärbte Krystallnadeln zurückbleiben, die, im Capillarrohr erhitzt, bei 140—143° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 1.05 g. Zur Reinigung wurde die Verbindung zweimal aus Ligroin (vom Sdp. 90°) umkrystallisiert.

0.2030 g Sbst.: 0.1082 g CO_2, 0.0027 g H_2O. — 0.1683 g Sbst.: 0.3075 g AgBr.

$C_5O_2Br_4$. Ber. C 14.57, H —, Br 77.66.
Gef. » 14.54, » 0.15, » 77.75.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt der Bromkörper bei 143—144°. Er löst sich in kalter verdünnter Natronlauge nur wenig, leichter beim Erwärmen mit schwach brauner Farbe. Wahrscheinlich tritt beim Erwärmen Zersetzung ein, denn es macht sich ein eigentümlich stechender Geruch bemerkbar. In viel wäßrigem Ammoniak löst sich die Substanz mit schwach carmoisinroter Farbe; die Lösung wird beim Ansäuern entfärbt.

Dimethyl-dibrom-maleid,



Zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid (aus 7.61 g Magnesium und 33.4 g Methyljodid) in etwa 300 ccm absolutem Äther läßt man unter Eiskühlung und häufigem Schütteln eine Lösung von 20 g Dibrommaleinsäureanhydrid in etwa 200 ccm über Natrium getrocknetem Äther zutropfen, wobei sofort ein braun gefärbtes Öl ausfällt. Nachdem man im Verlauf von etwa 1½ Stunden die gesamte Anhydridlösung hat zufließen lassen, läßt man noch eine weitere halbe Stunde in Eiswasser stehen.

Kühlt man das Reaktionsgemisch durch eine Kältemischung gut ab, so wird das am Boden liegende Öl alsbald krystallinisch, und aus dem darüber stehenden Äther schießen bis zu 5 cm lange, schön ausgebildete Krystallnadeln an, die ebenso, wie das am Boden befindliche Öl jedenfalls aus der Magnesiumadditionsverbindung bestehen.

Unter sorgfältiger Kühlung wird diese durch Zusatz von eiskalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt, alsdann die ätherische Schicht von der sauren wäßrigen abgehoben und mit Natriumsulfat getrocknet. Aus der getrockneten, durch Zinkstaub von Jod befreiten, fast farblosen Lösung erhält man nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum bei Zimmertemperatur körnige, mit viel tief dunkelbrauner, fast schwarz gefärbter Schmiere durchsetzte Krystalle. Zur Reinigung werden diese zunächst zweckmäßig mit 50-proz. Essigsäure in einer Reibschale verrieben und durch Absaugen von der so gelösten Schmiere getrennt. Alsdann krystallisiert man einmal aus 50-proz. Essigsäure um. Man erhält so etwa 7—8 g (= 33—38 % der Theorie) eines ausgezeichnet krystallisierten, fast farblosen Produktes, das im Capillarrohr erhitzt, bei 120° zu sintern beginnt und unscharf von 122—125° schmilzt. Die Reinigung dieser Substanz ist ziemlich schwierig und erfordert ein oft wiederholtes Umkrystallisieren zuerst aus Benzol und schließlich aus Ligroin.

0.1755 g Sbst.: 0.1715 g CO_2, 0.0382 g H_2O. — 0.1842 g Sbst.: 0.2558 g AgBr.

$C_6H_6O_2Br_2$. Ber. C 26.67, H 2.24, Br 59.24.
Gef. » 26.65, » 2.43, » 59.10.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 129—130°. Sie krystallisiert in derben, harten, zuweilen treppenartig angeordneten Parallelepipeden. Sie ist in Wasser so gut wie unlöslich; von konzentrierten Alkalien wird sie leicht aufgenommen, von stark verdünnten ($^1/_2$-*n*.) dagegen auch beim Erwärmen nur langsam, wobei allem Anschein nach eine Zersetzung eintritt, denn es macht sich ein unangenehm stechender Geruch bemerkbar. Aus der alkalischen Lösung wird sie auch in starker Verdünnung durch Säuren langsam wieder ausgefällt. Sie ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und läßt sich bei Wasserbadtemperatur leicht sublimieren; ihre Dämpfe besitzen einen angenehm gewürzigen an Pfefferminz erinnernden Geruch.

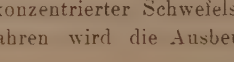
203. A. Bacovescu: Über eine Kondensation der α- und β-Naphthole mit Acetessigester.

[Laboratorium für analytische Chemie der Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 25. April 1910.)

Die Synthese des Methyl-cumarins durch Kondensation von Acetessigester mit Phenolen gelang zuerst v. Pechmann[1]), der als kondensierendes Agens konzentrierte Schwefelsäure benutzte. Die Ausbeute war jedoch sehr gering, kaum 3 %.

In ähnlicher Weise erhielt Kurt Bartsch[2]) u. a. das β-Methyl-α-naphthocumarin:



$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} O - & CO \\ C(CH_3) : & CH \end{matrix},$$

als er auf ein äquimolekulares Gemisch von α-Naphthol und Acetessigester 3 Moleküle konzentrierter Schwefelsäure einwirken ließ.

Durch dieses Verfahren wird die Ausbeute erheblich gesteigert, nämlich auf 25—30 %.

Diese ungünstige Ausbeute ist wahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben, daß die Schwefelsäure mit den anwesenden Phenolen zu Sulfosäuren zusammentritt, wodurch ihre entwässernde Wirkung geschwächt wird.

F. Peters und H. Simonis[3]), die die von Bistrzycki[4]) zur Kondensation der Mandelsäure mit Phenolen angewandte, der Formel $H_2SO_4 + H_2O$ entsprechende, verdünntere Säure benutzten, erzielten beim Pechmannschen Methylcumarin eine 21-prozentige Ausbeute.

Um die den Hauptverlauf der Reaktion schädigende, sekundäre sulfierende Wirkung der Schwefelsäure aufzuheben, ohne gleichzeitig ihre entwässernde Kraft herabzumindern, habe ich zur Kondensation der α- und β-Naphthole mit Acetessigester ein Gemenge gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure (1.84) und absoluten Äthers angewandt und dadurch nicht nur die Ausbeute am Kondensationsprodukt des α-Naphthols wesentlich erhöht, sondern auch die bisher unbekannte Kondensation des β-Naphthols mit Acetessigester erreicht.

Kondensation des β-Naphthols mit Acetessigester.

Ein äquimolekulares Gemenge frisch destillierten β-Naphthols und Acetessigesters wurde in einen trocknen, 500 ccm großen Kolben, der 45 ccm absoluten Äther enthält, eingetragen.

---

[1]) Diese Berichte **16**, 212 [1883]; **34**, 421 [1901].
[2]) Diese Berichte **36**, 1966 [1903].
[3]) Diese Berichte **41**, 830, 1830 [1908].
[4]) Diese Berichte **28**, 989 [1895]; **30**, 128 [1897].

Nach eingetretener Lösung wurden in den mit Eis gekühlten Kolben unter fortwährendem Schütteln 45 ccm Schwefelsäure (D — 1.84) eingetropft.

Die Hauptreaktion verläuft in etwa einer Stunde, dann wird das Reaktionsgemisch einige Zeit bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

In den ersten 24 Stunden wird keine wesentliche Veränderung bemerkbar. Einige Kubikzentimeter des Gemisches, die nach Ablauf dieser Zeit in Wasser eingetragen wurden, sonderten sich in zwei klare Schichten, von denen die untere schwach gelb, die obere rot gefärbt war, und diese enthielt das gesamte Ausgangsmaterial.

Nach weiteren 24 Stunden machte sich jedoch bei Wiederholung des Versuches an der Trennungsfläche beider Schichten ein weißer Ring bemerkbar, der aus dem in Äther unlöslichen Kondensationsprodukt des β-Naphthols bestand.

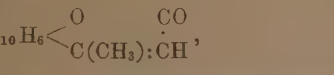
Die Ausscheidung desselben erreicht nach 20 Tagen ihr Maximum, dann wird das Ganze in Wasser eingetragen, tüchtig geschüttelt und einige Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

Die ätherische Schicht enthält die Suspension des Kondensationsproduktes. Sie wird mit einer kleinen Portion Alkohol geschüttelt und alsdann filtriert.

Es scheidet sich auf diese Weise ein weiß-rötlicher Körper aus, der in Äther beinahe unlöslich, in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure löslich ist und aus heißem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisiert. Schmp. 182—183°. Die Substanz ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos. Wenn sie auf dem Wasserbade erhitzt wird, macht sich jedoch ein schwach aromatischer Geruch bemerkbar. Ihre Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure zeigen stark blaue Fluorescenz, eine Eigenheit, die in vermindertem Grade auch die alkoholischen aufweisen. Der Körper ist in konzentrierter Kali- und Natronlauge löslich. Ausbeute 30 %.

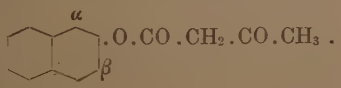
$C_{14}H_{10}O_2$. Ber. C 80.00, H 4.76.
Gef. » 80.24, » 5.22.

Obige Analysenwerte stimmen gleichzeitig mit der Formel des folgenden Methylcumarins überein:



Leider gelang es mir nicht, die genaue Konstitutionsformel dieser Substanz zu ermitteln, da die Art der Kupplung einer zweifachen Deutung unterliegt.

Es tritt nämlich zunächst ein Molekül β-Naphthol mit einem Molekül Acetessigester zu Acetessigsäure-β-naphthylester zusammen, dessen Formel zweifellos folgende ist:



Die weitere Kupplung zum Cumarinringe kann jedoch ebenso gut in α- wie in β- erfolgen.

Einige Oxydationsversuche, die die Erzielung der entsprechenden Oxynaphthocarbonsäuren erstrebten, mißlangen, da die zu weit fortgeschrittene Oxydation lediglich Oxalsäure und andere, nicht näher erforschte Nebenprodukte ergab.

Diese Oxysäuren wären aber die wichtigsten Anhaltspunkte zur Ermittlung der Konstitutionsformel obiger Substanz.

Dibrom-methylnaphthocumarin.

0.50 g obiger Substanz werden in der erforderlichen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und in die Lösung ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom, in doppelter Menge als die berechnete, eingetragen.

Das Additionsprodukt ist rot und in Schwefelkohlenstoff teilweise löslich. Es verliert jedoch leicht Bromwasserstoff und geht in das Monobromsubstitutionsprodukt über: $C_{10}H_6 < \begin{matrix} O \\ C \end{matrix} \begin{matrix} CO \\ :CBr \\ CH_3 \end{matrix}$, das schwach gelb ist und aus Alkohol und Essigsäure in Nadeln krystallisiert. Schmp. 148°.

$C_{14}H_9O_2Br$. Ber. Br 27.68. Gef. Br 28.31.

Nitro-methylnaphthocumarin.

1 g Substanz wurde in beinahe 20 ccm rauchender Salpetersäure, die frei von nitrosen Dämpfen war, gelöst.

Nach einer halben Stunde wurde das Reaktionsgemisch in Wasser eingetragen. Es erzeugt hier in einen gelben Niederschlag, der aus Essigsäure in feinen Nadeln krystallisiert, mit etwa 20-prozentiger Ausbeute. Schmp. 258°.

Als ich das gleiche Kondensationsverfahren auf das Gemenge von α-Naphthol und Acetessigester übertrug, erhielt ich das von Kurt Bartsch dargestellte, obenerwähnte β-Methyl-α-naphthocumarin, jedoch mit 60-prozentiger Ausbeute.

Im Gegensatz zum β-Naphthol wird die Kondensation des α-Naphthols in ätherischer Lösung mit Acetessigester auch durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure erzielt.

204. S. Gabriel: Synthese von Oxazolen und Thiazolen II.

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 18. April 1910.)

Da sich gezeigt hat[1]), daß ω-Benzamino-acetophenon (I) unter dem Einfluß des Phosphorpentachlorids bezw. des Phosphorpentasulfids leicht in 2.5-Diphenyl-oxazol (II) bezw. 2.5-Diphenyl-thiazol (III) übergeht,

$$(I)\quad \begin{matrix} NH.CH_2 \\ C_6H_5.CO \quad CO.C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} (II)\ C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup N.CH \diagdown \\ \diagdown\ O\ \diagup\end{matrix}C.C_6H_5 \\ (III)\ C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup N.CH \diagdown \\ \diagdown\ S\ \diagup\end{matrix}C.C_6H_5 \end{matrix},$$

habe ich geprüft, ob die gleichen Reaktionen eintreten, wenn in dem Ausgangsmaterial die eine oder die andere Phenylgruppe oder alle beide durch aliphatische Reste ersetzt sind, ob also eine allgemeine Synthese von Oxazolen resp. Thiazolen aus acylierten α-Aminoketonen vorliegt.

Die nachstehend beschriebenen Versuche sind mit den entsprechenden Methylverbindungen durchgeführt worden.

I. ω-Amino-acetophenon und Essigsäureanhydrid.

3 g salzsaures Aminoacetophenon werden in 15 ccm kochendem Essigsäureanhydrid gelöst, mit 1.5 g gepulvertem trocknem Natriumacetat 1 Minute lang aufgekocht, vom abgeschiedenen Kochsalz abfiltriert, im Vakuum bei 100° vom überschüssigen Anhydrid befreit, dann die verbliebene Masse (A) im Vakuum destilliert, wobei ein bald erstarrendes Öl (1.5 g) übergeht. Letzteres schießt aus 5 ccm heißem Benzol in seidenglänzenden, langen, flachen Nadeln an, die bei 85.5—86.5° schmelzen und aus dem erwarteten

ω-Acetamino-acetophenon, $CH_3.CO.NH.CH_2.CO.C_6H_5$,

bestehen.

0.1515 g Sbst.: 0.3753 g CO_2, 0.0857 g H_2O. — 0.1828 g Sbst : 11.3 ccm N (12°, 767 mm).

$C_{10}H_{11}NO_2$. Ber. C 67.8, H 6.2, N 7.9.
Gef. » 67.5, » 6.3, » 7.4.

Der Körper löst sich nicht in kaltem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure und fällt mit stärkerer Salzsäure als Chlorhydrat in flachen, zugespitzten Nadeln aus, die schon beim Stehen an der Luft, sowie über Schwefelsäure allmählich Salzsäure verlieren. Die salzsaure

---

[1]) S. Gabriel, diese Berichte **43**, 134 [1910].

Lösung gibt mit Platinchlorid ein Platinsalz in glitzernden rhomboederähnlichen Krystallen, die sich gegen 166° zersetzen, mit Kaliumbichromat ein orangerotes Chromat, in rhombischen Blättchen, die sich in überschüssigem Kaliumbichromat lösen, nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 78° sintern und gegen 83° zu einer zähen, dunkelbraunen Masse schmelzen:

0.1957 g Sbst.: 0.0305 g Cr_2O_3.

$(C_{10}H_{11}NO_2)_2H_2CrO_4$. Ber. Cr_2O_3 16.10. Gef. Cr_2O_3 15.59.

Das Goldsalz $(C_{10}H_{11}NO)_2HAuCl_4$ fällt als Emulsion aus, die bald zu farrenkrautähnlichen Krystallen erstarrt und, über Kalk getrocknet, sich gegen 125° zersetzt.

0.3480 g Sbst.: 0.0985 g Au.

$(C_{10}H_{11}NO_2)_2HAuCl_4$. Ber. Au 28.39. Gef. Au 28.30.

Verhalten gegen Pentachlorphosphor. Zu diesem Versuch bedarf es nicht des reinen Acetamino-acetophenons, man verwendet vielmehr bequemer das nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrids verbliebene Rohprodukt (A) (s. oben). Dies wird mit 4.5 g Pentachlorphosphor gemischt, wenn die freiwillige Reaktion vorübergegangen, noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit Kalilauge übersättigt und mit Dampf destilliert. Es geht mit dem Wasser ein schnell krystallinisch erstarrendes Öl (2.1 g) über, welches den Geruch der Oxazole zeigt, sich wenig in warmem Wasser löst und beim Erkalten desselben in silberglänzenden Schuppen ausfällt. Die Base schmilzt bei 58—59°, siedet bei 255.5° unter 748 mm Druck (Faden ganz im Dampf) und ist der Analyse zufolge

2-Methyl-5-phenyl-oxazol, $CH_3.C\begin{matrix}<N.CH\\ \quad O\end{matrix}>C.C_6H_5$.

0.1542 g Sbst.: 0.4246 g CO_2, 0.0781 g H_2O.

$C_{10}H_9NO$. Ber. C 75.48, H 5.66.
Gef. » 75.09, » 5.63.

Die Base löst sich leicht in Salzsäure und gibt ein schwer lösliches Chromat in rhombischen Tafeln.

Verhalten gegen Schwefelphosphor. Das (rohe) Acetamino-acetophenon wird mit der doppelten Menge Schwefelphosphor innig gemischt, 10 Minuten auf 170° (Cumolbad) erhitzt und die dunkle, unter Aufschäumen entstandene Schmelze mit Wasser und Natronlauge kurz aufgekocht; es scheiden sich gelbe Öltropfen ab, die beim Erkalten erstarren und nach dem Trocknen im Vakuum destilliert werden. In Salzsäure löst sich die Substanz unter Zurücklassung geringer Mengen gelblicher Flocken; sie wird aus der filtrierten Lösung mit Ammoniak

abgeschieden und nochmals im Vakuum destilliert. Die hellgelbe krystallinische Base vom Schmp. 81° ist

2-Methyl-5-phenyl-thiazol, $CH_3.C\begin{matrix}<N.CH\\ -S-\end{matrix}>C.C_6H_5$.

0.1711 g Sbst.: 0.4329 g CO_2, 0.0819 g H_2O. — 0.1750 g Sbst.: 0.2243 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_9NS$. Ber. C 68.58, H 5.14, S 18.28.
Gef. » 69.01, » 5.32, » 17.63.

Die Base riecht besonders in der Wärme süßlich-pyridinartig; ihre Lösung in Salzsäure liefert beim Verdunsten flache, lange Nadeln und gibt

1. mit Chlorgold eine gelbe, schnell zu Nadeln erstarrende Emulsion;

2. mit Kaliumbichromat eine ölige, bald zu orangegelben Nadeln erstarrende Fällung, die, aus 20-proz. Salzsäure umkrystallisiert, bei 108° unter Schäumen zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmilzt;

3. ein schwerlösliches Chloroplatinat, $(C_{10}H_9NS)_2H_2PtCl_6$, welches von 200° ab sintert und gegen 210° aufschäumt.

0.4055 g Sbst.: 0.1042 g Pt.
$(C_{10}H_9NS)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.64. Gef. Pt 25.69.

Das Pikrat fällt aus alkoholischer Lösung als schwer lösliches Pulver aus, das aus flachen Prismen vom Schmp. 255—256° besteht.

II. Amino-aceton und Benzoylchlorid.

5.5 g salzsaures Amino-aceton [1]) in 100 ccm kaltem Wasser werden mit 6 ccm Benzoylchlorid unter Kühlung und allmählichem Zusatz von überschüssigem Natriumbicarbonat geschüttelt, bis der Geruch des Chlorids verschwunden und ein krystallinisches Gerinnsel entstanden ist. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton kocht man das Produkt mit 10 ccm Essigester aus, welches beim Erkalten flache, schief abgeschnittene Nadeln abscheidet. Sie sind Benzamino-aceton, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.CH_3$.

0.1505 g Sbst.: 0.3735 g CO_2, 0.0805 g H_2O.

$C_{10}H_{11}NO_2$. Ber. C 67.80, H 6.20.
Gef. » 67.69, » 5.94.

Die Substanz schmilzt unter Blasenwerfen bei 85°, also fast genau bei derselben Temperatur, wie ihr oben beschriebenes Isomere $CH_3.CO.NH.CH_2.CO.C_6H_5$, das Phenyl und Methyl in umgekehrter Anordnung enthält und bei 85.5—86.5° schmilzt; eine Mischprobe beider verflüssigte sich bei 70°.

Verhalten gegen Chlorphosphor. 2 g Benzamino-aceton und 2.3 g Pentachlorphosphor werden feingepulvert im Kolben durch Schütteln

[1]) S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte **35**, 3807 [1902].

vermischt, wobei die Masse sich unter Schäumen verflüssigt und dann krystallinisch erstarrt. Man löst sie in Wasser, filtriert von Flocken ab, scheidet mit Kali die Base aus Öl ab, und äthert sie aus. Sie siedet unter 734 mm Druck bei 254—255° (Faden ganz im Dampf) und ist nach der Analyse:

2-Phenyl-5-methyl-oxazol, $C_6H_5.C\begin{matrix}<N.CH\\ -O-\end{matrix}>C.CH_3$.

0.1547 g Sbst.: 0.4240 g CO_2, 0.0799 g H_2O.

$C_{10}H_9NO$. Ber. C 75.48, H 5.66.
Gef. » 74.74, » 5.74.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_9NO,HCl$, glasglänzende Prismen und Tafeln, verflüchtigt sich ganz langsam beim Stehen an der Luft.

0.2191 g Sbst.: 0.1619 g AgCl.

$C_{10}H_9NO,HCl$. Ber. Cl 18.16. Gef. Cl 18.27.

Die Lösung des Salzes gibt 1. ein Goldsalz in citronengelben, spitzen Nadeln; 2. ein Chromat in schief abgeschnittenen, orangegelben Nadeln; 3. ein Chloroplatinat in gefiederten Nadeln resp. gestreiften Prismen, welche sich gegen 218° zersetzen.

Verhalten gegen Schwefelphosphor. Der Versuch wurde genau wie bei der isomeren Verbindung unter I ausgeführt und verlief unter denselben Erscheinungen. Es resultierte

2-Phenyl-5-methyl-thiazol, $C_6H_5.C\begin{matrix}<N.CH\\ -S-\end{matrix}>C.CH_3$.

als gelbliche, stark chinolinähnlich riechende Flüssigkeit, vom Sdp. 283.5° bei 750 mm (Faden ganz im Dampf). Die Lösung der Base in Salzsäure gibt mit Kaliumbichromat, Gold- und Platinchlorid schön krystallisierte Niederschläge. Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_9NS)_2H_2PtCl_6$, bildet schwer lösliche, gelbe, rhombische, gestreifte Platten, die sich bei 245° zersetzen.

0.4262 g Sbst.: 0.1097 g Pt.

$(C_{10}H_9NS)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.65. Gef. Pt 25.75.

III. Amino-aceton und Essigsäureanhydrid.

Die Isolierung des reinen Acetoamino-acetons, $CH_3.CO.NH.CH_2.CO.CH_3$, gelang nicht, doch genügte für die folgenden Versuche ein Rohprodukt, welches in der Weise hergestellt war, daß man 2 g Aminoaceton-chlorhydrat mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 1.5 g Natriumacetat einige Minuten kochte und dann im Vakuum bei 80° das überschüssige Anhydrid entfernte, wobei ein Sirup (A) zurückblieb.

Verhalten gegen Phosphorpentachlorid. Mit 4 g Phosphorpentachlorid versetzt, reagiert der Sirup unter Schäumen; man erwärmt

dann noch 10 Minuten auf dem Wasserbade, fügt etwas Wasser, sodann unter Kühlung Kalilauge hinzu und destilliert langsam, bis 5 ccm Flüssigkeit übergegangen sind; aus diesen scheidet festes Kali ein Öl ab, das man abhebt und 24 Stunden mit Stangenkali trocknet. Die Base siedet unter 755 mm Druck bei 117—118° (Faden ganz im Dampf), riecht stark pyridinartig, und ist mit Wasser mischbar. Sie besteht aus

2.5-Dimethyl-oxazol, $CH_3.C\begin{matrix}<N.CH\\ \quad -O-\end{matrix}>C.CH_3$.

0.1413 g Sbst.: 0.3191 g CO_2, 0.0922 g H_2O.
C_5H_7NO. Ber. C 72.16, H 6.19.
Gef. » 72.51, » 6.16.

Die Base liefert ein Gold-, Platin- und pikrinsaures Salz, sämtlich schön krystallisiert.

Verhalten gegen Schwefelphosphor. Zur Verwendung kamen die rohe Acetylverbindung (A) und 2 g gepulverter Schwefelphosphor. Die Reaktion vollzog sich bereits auf dem Wasserbade unter heftigem Aufkochen und Bildung eines braunen Harzes. Aus dem Produkt wurde nach Zusatz von Wasser und Alkali die Base (0.75 g) als Öl abgeblasen, welche nach dem Trocknen bei 153° (Faden ganz im Dampf) unter 758 mm Druck übergeht. Sie ist

2.5-Dimethyl-thiazol, $CH_3.C\begin{matrix}<N.CH\\ \quad -S-\end{matrix}>C.CH_3$,

welches bereits von Hubacher[1]) auf anderem Wege, nämlich aus α-Chlorpropionaldehyd und Thiacetamid gemäß der Gleichung

$$CH_3.C\begin{matrix}<NH\\ SH\end{matrix} + \begin{matrix}HCO\\ Cl\end{matrix}>CH.CH_3 = HCl + H_2O + CH_3.C\begin{matrix}<N.CH\\ \quad -S-\end{matrix}>C.CH_3$$

bereitet worden ist; er gibt den Siedepunkt zu 148.9—150.9° unter 734 mm Druck an. Den Schmelzpunkt des Pikrats fand ich bei 172° (Hubacher: 166—167°), denjenigen des Chloroplatinats bei 213—214° unter Schäumen (Hubacher: 202°). Letzteres Salz ergab bei der Analyse:

0.3347 g Sbst.: 0.1027 g Pt.
$(C_5H_7NS)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 30.66. Gef. Pt 30.68.

Hrn. Dr. August Albert habe ich für sachkundige Unterstützung wiederum bestens zu danken.

[1]) Ann. d. Chem. **259**, 240 (Beilstein IV, 70, 71).

205. Ad. Grün: Synthese der symmetrischen Monoglyceride.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 18. April 1910.)

Die Theorie läßt voraussehen, daß zwei Reihen strukturisomerer Monoglyceride bestehen, die unsymmetrischen α-Monoglyceride (I) und die symmetrischen β-Verbindungen (II).

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} CH_2.O.CO.R \\ CH.OH \\ CH_2OH \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} CH_2.OH \\ CH.O.CO.R \\ CH_2.OH \end{array}$$

Bis jetzt sind nur Glieder der ersten Reihe bekannt; sie wurden von Krafft [1]) und von Guth [2]) synthetisiert.

Ich habe nun die Darstellung der β-Monoglyceride in Angriff genommen, da diese Verbindungen einerseits physikochemisch — zum Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeiten isomerer Glyceride — einiges Interesse erwecken, und weil sie ferner als Abbauprodukte von Di- und Triglyceriden in Betracht kommen [3]). Die β-Monoglyceride ließen sich wohl aus β-Monochlorhydrin durch Umsetzung mit fettsauren Salzen darstellen:

$$(CH_2.OH)_2CH.Cl + KO.CO.R = KCl + (CH_2.OH)_2CH.O.CO.R,$$

ich zog es jedoch vor, zuerst vom leichter zugänglichen α,α'-Dichlorhydrin (1.3-Dichlorpropanol-2) auszugehen. Dieser sekundäre Alkohol läßt sich leicht fast quantitativ esterifizieren. Ersetzt man in seinen Estern, $(CH_2Cl)_2CH.O.CO.R$, die Chloratome durch Hydroxylgruppen, so entstehen die gesuchten Glycerinderivate. Zur praktischen Durchführung dieser Substitution wurde eine Reaktion benutzt, die ich bereits mehrfach bei der Eliminierung von fest gebundenem Halogen aus organischen Verbindungen erprobte, die Einwirkung von Silbernitrit auf die Chlorkörper [4]). Es bilden sich sehr labile Nitrite, die ihre Salpetrigsäurereste schon durch Spuren von Säuren oder selbst Wasser abspalten und dabei in die korrespondierenden Hydroxylverbindungen übergehen:

$$\begin{array}{ccc} (CH_2Cl)_2CH.OH & \longrightarrow & (CH_2Cl)_2CH.O.CO.R \\ & & \downarrow \\ (CH_2.OH)_2CH.O.CO.R & \longleftarrow & (CH_2.O.NO)_2CH.O.CO.R \end{array}$$

---

[1]) Diese Berichte **36**, 4339 [1903].

[2]) Ztschr. für Biol. **44**, N. F. **26**, I, 78; Chem. Zentralbl. **1903**, I, 133.

[3]) Vergl. Grün und Theimer, diese Berichte **40**, 1793 [1907].

[4]) Diese Berichte **40**, 1795 [1907]; **42**, 3748 [1909].

Die in der Literatur bereits verzeichneten Dichlorhydrinester, β-Acetodichlorhydrin [1]) und Benzodichlorhydrin [2]), gaben bei der Silbernitrit-Reaktion nur ungenügende Ausbeuten, während mit neu dargestellten Estern der höheren Fettsäuren günstige Resultate erzielt wurden.

Experimentelles.

β-Lauro-α,α'-dichlorhydrin, $CH_2Cl.CH(O.CO.C_{11}H_{23}).CH_2Cl$.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt am leichtesten mit Hilfe des Säurechlorids, analog der Darstellung von Acetodichlorhydrin nach Henry [3]). Ein Kölbchen, in dessen Hals ein Aufsatz eingeschliffen ist, der zwei Röhrchen zur Gasleitung und einen kleinen Tropftrichter trägt, wird mit 9 g Dichlorhydrin beschickt, worauf man 13 g Laurinsäurechlorid (weniger als die berechnete Menge) zutropfen läßt. Die Reaktion wird durch Eintauchen in warmes Wasser eingeleitet, der entbundene Chlorwasserstoff durch einen trocknen Luftstrom entfernt. Nach Beendigung der Salzsäuregas-Entwicklung erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und nimmt dann die homogen gewordene Masse in Äther auf. Das überschüssige Dichlorhydrin wird durch Waschen mit Wasser, eine geringe Menge freier Laurinsäure durch Schütteln mit Bicarbonatlösung entfernt. Nach dem Abdestillieren des Äthers aus der mit geschmolzenem Natriumsulfat getrockneten Lösung hinterbleibt die reine Substanz als gelbes, leichtflüssiges Öl von neutraler Reaktion, das sich in den gebräuchlichen Solvenzien leicht löst.

0.2018 g Sbst.: 0.4254 g CO_2, 0.1591 g H_6O. — 0.2121 g Sbst.: 0.1965 g AgCl.

$C_{15}H_{28}O_2Cl_2$. Ber. C 57.83, H 9.08, Cl 22.80.
Gef. » 57.49, » 8.75, » 22.91.

β-Monolaurin, $CH_2(OH).CH(O.CO.C_{11}H_{23}).CH_2.OH$.

Je 10 g Laurodichlorhydrin werden, mit der gleichen Gewichtsmenge Silbernitrit (ungefähr 2 Mol.) innig gemengt, 12 Stunden unter Überleiten von Wasserstoff im Metallbad auf ca. 120° erhitzt.

Hierauf extrahiert man mit heißem Äther, eventuell auch mit Chloroform, versetzt die Auszüge mit einigen Tropfen alkoholischer

---

[1]) Berthelot und Luca, Ann. chim. phys. [3] **52**, 459; Truchot, Ann. d. Chem. **138**, 297.

[2]) Truchot, loc. cit.; Fritsch, diese Berichte **24**, 777 [1891].

[3]) Diese Berichte **4**, 704 [1871].

Salzsäure, um Spuren von Silber abzuscheiden, und fällt die eingeengte Lösung mit Ligroin. Es resultieren etwa $2^1/_2$ g ziemlich reiner Substanz; aus den Mutterlaugen scheidet sich noch eine geringere Menge ab, so daß die Ausbeute ungefähr 30% beträgt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther und Ligroin oder Schwefelkohlenstoff erhält man die Verbindung rein, absolut chlorfrei, in weißen, seidenglänzenden Nädelchen. Die Krystalle sintern bei 58° und schmelzen bei 61° klar; bei langem Lagern sinkt der Schmelzpunkt auf 57.5°.

Das α-Monolaurin schmilzt nach Krafft (loc. cit.) bei 59°, nach Grün und v. Skopnik [1]) bei 52°. Die Isomeren unterscheiden sich scharf durch ihr Verhalten gegen Phenylisocyanat, indem nur die β-Verbindung ein Phenylurethan (Schmp. 74°) gibt [2]).

0.0887 g Sbst.: 0.2129 g CO_2, 0.0846 g H_2O. — 0.7299 g Sbst.: 0.1471 g KOH zur Verseifung.

$C_{15}H_{30}O_4$. Ber. C 65.62, H 11.04, Verseifungszahl 204.7.
Gef. » 65.46, » 10.59, » 201.4.

β-Monopalmitin, $CH_2(OH).CH(O.CO.C_{15}H_{31}).CH_2.OH$,

wurde in analoger Weise wie das Laurinsäurederivat durch Erhitzen von β-Palmito-α,α'-dichlorhydrin mit Silbernitrit erhalten.

Das Gemenge der Komponenten wurde mit ausgeglühtem Quarzsand zu einem steifen Brei angerührt, der auch in der Wärme konsistent genug blieb, so daß in diesem Falle keine Trennung in Schichten erfolgte und die Reaktion schneller und gleichmäßiger verlief. Der von Silbersalzen befreite, ätherische Auszug des Reaktionsproduktes gab mit Ligroin eine quantitativ genügende, doch sehr unreine, braune Fällung, die aber durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle ganz entfärbt und durch häufiges Umkrystallisieren aus verschiedenen Mitteln gereinigt werden konnte.

Die Verbindung bildete weiße Krystallblättchen, die bei 74° schmolzen; nach mehreren Monaten war der Schmelzpunkt auf 69.5° gesunken. (α-Monopalmitin nach Krafft Schmp. 72°, nach Guth Schmp. 65°.) [2])

---

[1]) Diese Berichte **42**, 3750 [1909].

[2]) Die beträchtlichen Differenzen, welche die Schmelzpunkte der α-Monoglyceride nach den Angaben verschiedener Autoren zeigen, sind wohl — wenigstens zum Teil — dadurch bedingt, daß diese Verbindungen, wie ihre oben beschriebenen Isomeren, beim Lagern Veränderungen erleiden und die nicht übereinstimmenden Zahlen sich auf Präparate verschiedenen Alters beziehen. Vergl. auch Grün u. Theimer, diese Berichte **40**, 1792 [1907].

0.1027 g Sbst.: 0.2605 g CO_2, 0.1055 g H_2O. — 0.4690 g Sbst.: 0.0784 g KOH.

$C_{19}H_{38}O_4$. Ber. C 69.00, H 11.61, Verseifungszahl 169.9.
Gef. » 69.17, » 11.49, » 167.2.

Hr. cand. phil. H. Weyrauch, der mich durch die Ausführung einiger Kontrollversuche und Analysen unterstützte, hat die Weiterführung der Untersuchung übernommen.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

---

206. Ad. Grün und J. Husmann: Glycerinate der Erdalkalien.

(Eingegangen am 18. April 1910.)

Die Löslichkeit der Erdalkalien in Glycerin hat schon Chevreul beobachtet[1]). Er fand auch, daß die Lösungen mit Alkohol glycerinhaltige Niederschläge geben und schloß daraus bereits, daß beim bloßen Auflösen Verbindungen entstehen, ohne jedoch Näheres über deren Zusammensetzung anzugeben. Puls, der später diese Versuche überprüfte, bestreitet die Entstehung von Verbindungen und hält die von Chevreul gefällten Substanzen für Gemenge[2]), während Destrem unter anderen Versuchsbedingungen — beim Erhitzen von Kalk oder Baryt mit Glycerin — einheitliche Substitutionsprodukte des Glycerins, $C_3H_5(OH)O_2Ca$ bezw. $C_3H_5(OH)O_2Ba$, die sogenannten Glycerate, erhielt[3]). Es blieb demnach unentschieden, ob nicht doch schon bei der Auflösung der Hydroxyde in Glycerin Glycerate oder andere Verbindungen, Additionsprodukte, entstehen. Wir suchten diese Frage zu lösen, da sie uns für eine andere, die nach der Konstitution der Saccharate, nicht unwesentlich schien. Vom Standpunkt der Koordinationstheorie war die Möglichkeit, vielmehr die Wahrscheinlichkeit des Bestehens ganz bestimmter Additionsverbindungen von Glycerin mit Metallhydroxyden und Salzen gegeben. Grün und Bockisch haben in der Tat die Existenz solcher Komplexe nachgewiesen[4]). Sie erhielten Verbindungen der allgemeinen Formel: $[Me3C_3H_5(OH)_3]X_2$, die sie Triglycerinate nannten und beschrieben unter anderen auch schon das Triglycerin-calciumhydroxyd.

Wir haben nun die Untersuchung auf Barium- und Strontiumhydroxyd ausgedehnt und auch von diesen gut definierte, krystalli-

---

[1]) Recherches sur les corps gras, p. 209.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **15**, 101 [1877].
[3]) Ann. chim. phys. [5] **27**, 20. [4]) Diese Berichte **41**, 3465 [1908].

sierte Verbindungen des gleichen Typus erhalten. In diesen Derivaten der Erdalkalien ist ohne Zweifel — wie in den bereits beschriebenen Triglycerinaten — ein komplexes Kation, in dem 3 Moleküle Glycerin durch die Nebenvalenzen von je 2 Hydroxylgruppen an das Metallatom gebunden sind:

$$\left[Me\left(\begin{matrix}HO.CH_2\\ HO.CH.CH_2.OH\end{matrix}\right)_3\right](OH)_2.$$

Me = Ca, Sr, Ba.

Die Erdalkalien zeigen also eine vollkommene Übereinstimmung in der Einlagerung von Glycerin, während das Additionsvermögen der drei Hydroxyde für Wasser in der Weise verschieden ist, daß Calciumhydroxyd überhaupt kein Wasser bindet, Barium- und Strontiumhydroxyd mit 8 Molekülen Wasser krystallieren.

Bei der Bildung der Hydrate machen sich also neben dem Koordinationswert der Addenden sekundäre Einflüsse, wie Löslichkeit, Polymerisationsgrad, besonders aber die Stabilität der entstehenden Produkte mehr geltend, als bei der Addition organischer Moleküle.

Auch bei der Glycerinat-Bildung ließen sich Anomalien konstatieren. So isolierten wir aus kalt bereiteter Lösung von Kalk in Glycerin die Verbindung $Ca(OH)_2 + 2C_3H_5(OH)_3 + H_2O$, während Grün und Bockisch (l. c.) aus der heißen Lösung das normale Triglycerinat erhielten.

Während die Glycerinate der Basen Übereinstimmung in der Zusammensetzung zeigen, ist dies bei den Derivaten der Salze nicht der Fall.

Nur Calciumchlorid bildet ein Triglycerinat, entsprechend seinem Hexahydrat: $[Ca(H_2O)_6]Cl_2$.

An Calciumnitrat (das mit 4 Molekülen Wasser krystallisiert) addieren sich 4 Moleküle Glycerin, in schöner Übereinstimmung mit dem Verhalten von Glycerinmononitrat, das ein Komplexsalz: $Ca(NO_3)_2 + 4C_3H_5(OH)_2(O.NO_2)$ bildet[1]).

Sehr überraschend waren die mit Barium- und Strontiumsalzen erhaltenen Resultate. Die Chloride addieren 7, Strontiumnitrat sogar 8 Moleküle Glycerin. Über die Konstitution dieser Verbindungen, die wir noch nicht zur Krystallisation bringen konnten, lassen sich einstweilen nur Vermutungen aussprechen. Wahrscheinlich verbinden sich bimere Moleküle, die im freien Glycerin nachgewiesen wurden[2]), direkt

---

[1]) Will, diese Berichte **41**, 1118 [1908].

[2]) I. Traube, diese Berichte **30**, 275 [1897]; s. a. G. Elisseew und W. Kurbatow, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **41**, 1426 (Chem. Zentralbl. **1910**, I, 813).

mit den Salzen und verhalten sich dabei wie die monomeren Glycerin-Moleküle koordinativ zweiwertig. Das der Polymerisationsgrad von Verbindungen deren Koordinationswert nicht beeinflußt, hat P. Pfeiffer bereits für die »Bisaquo-Moleküle«, wie sie in manchen Hydraten vorkommen, gezeigt [1]). Man kann demnach in den glycerinreichen Komplexsalzen die Existenz von Tri-bisglycerin-Metallkationen,

$$[Me3(C_3H_5(OH)_3)_2]^{\cdot\cdot},$$

annehmen. In den Hepta-Glycerinaten wäre dann noch ein Glycerin-, im Octo-Glycerinat des Strontiumnitrats ein »Bisglycerin«-Molekül extraradikal gebunden.

Wir wollen die Untersuchung dieser Verbindungen fortsetzen, weil sie für die Aufklärung der Konstitution hochhydratisierter Salze — wie z. B. der Alaune — von Nutzen sein kann.

Experimentelles.

Die zur Darstellung der Glycerinate verwendeten Hydroxyde wurden in einem passend zusammengestellten Apparat unter Ausschluß des Kohlendioxyds der Luft ausgefällt, gewaschen und abgesaugt, sowie über Natron getrocknet. Das Glycerin wurde nach der Methode von Zeisel durch Überführung in Isopropyljodid, Umsetzung desselben mit Silbernitrat und Auswägen als Jodsilber geprüft und absolut rein gefunden.

Um zu ermitteln, ob diese Methode auch direkt zur Bestimmung des Glycerins in den komplexen Basen angewendet werden darf, führten wir eine Analyse bei Gegenwart eines großen Überschusses von Strontiumhydroxyd bezw. SrJ_2 aus:

0.2500 g Glycerin in 5 ccm Wasser mit 0.5 g Strontiumhydroxyd und 15 ccm Jodwasserstoffsäure (1.96) gaben während zweistündiger Destillation 0.6370 g AgJ.

$C_3H_8O_3$. Ber. 100.00. Gef. 99.88.

Tri-glycerin-bariumhydroxyd, $[Ba3C_3H_5(OH)_3](OH)_2$.

Man verreibt 10 g Bariumhydroxyd-Octohydrat mit etwa 20 g Glycerin, filtriert von ein wenig Ungelöstem in kohlendioxydfreier Atmosphäre und läßt zur Absorption des durch das Glycerin verdrängten »Hydratwassers« 12—15 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Natronkalk stehen. Ist die Substanz dann vollkommen trocken, so fällt aus ihrer methylalkoholischen Lösung auf Zusatz von Aceton das Glycerinat aus. Es schließt Glycerin ein und ist daher zuerst flüssig; durch eine einfache, aber heikle Reinigung kann

[1]) Diese Berichte **40**, 3828 [1907].

es zur Krystallisation gebracht werden. Nachdem man die Substanz wiederholt aus Methylalkohol mit so viel Aceton gefällt hat, daß die Mischung der Lösungsmittel das freie Glycerin noch in Lösung halten kann, löst man den nunmehr teigigen Körper abermals in Holzgeist, überschichtet mit Aceton und rührt einmal vorsichtig um. Nach einer Stunde ist alles auskrystallisiert. (Vermischt man zu energisch, so entsteht sofort eine viel Aceton einschließende Fällung, die nicht mehr krystallisiert.)

Die Verbindung ist ein weißer, kleinkrystallinischer Körper, ebenso hygroskopisch wie Phosphorpentoxyd; beim Liegen an der Luft bildet sich das Carbonat. Die Substanz brennt unter Verkohlung; selbst minimale Mengen gaben, mit Bisulfat oder Pyrosulfat erhitzt, intensive Acrolein-Reaktion. Von organischen Solvenzien lösen die Alkohole und Säuren. Die Beständigkeit der wäßrigen Lösung ist viel geringer als die der Glycerinate von Salzen, man kann die Verbindung aus derselben nicht mehr fällen. Auch beim Neutralisieren mit alkoholischen Lösungen von Mineralsäuren erfolgt oft schon Spaltung in die Komponenten. Die Stabilität gegen organische Säuren ist größer; so entsteht mit Eisessig ein komplexes Acetat, das aber — wie die Analyse ergab — nicht ganz rein erhalten werden konnte. Die Base selbst wurde vor der Analyse über sehr viel Phosphorpentoxyd und Natronkalk im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1831 g Sbst.: 0.0982 g $BaSO_4$. — 0.2526 g Sbst.: 0.3967 g AgJ. — 0.3325 g Sbst.: 14.30 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

$C_9H_{26}O_{11}Ba$.	Ber.	Ba 30.71,	OH 7.60,	$C_3H_8O_3$ 61.68.
	Gef.	» 31.20,	» 7.57,	» 61.59.

Tri-glycerin-strontiumhydroxyd, $[Sr3\,C_3H_5(OH)_3](OH)_2$.

Krystallisiertes Strontiumhydroxyd (Octohydrat), ist in Glycerin weniger löslich als Bariumhydroxyd. (Partiell entwässerte Präparate lösen sich noch schwerer, wasserfreies Hydroxyd fast gar nicht.) Man erhält demnach nur verdünnte Glycerinlösungen, aus denen aber durch häufigeres Umfällen und Krystallisieren aus Aceton-Holzgeist die Verbindung in analysenreiner Form abgeschieden wird. Sie bildet weiße, sphärische Krystallaggregate, ist gegen Feuchtigkeit und Kohlendioxyd enorm empfindlich, löst sich relativ leicht in Wasser, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol.

0.2846 g Sbst.: 0.1389 g $SrSO_4$. — 0.1376 g Sbst.: 7.2 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. — 0.4210 g Sbst.: 0.7482 g AgJ.

$C_9H_{26}O_{11}Sr$.	Ber.	Sr 22.95,	OH 8.55,	$C_3H_8O_3$ 69.41.
	Gef.	» 23.06,	» 8.88,	» 69.66.

Di-glycerin-calciumhydroxyd-hydrat,
$Ca(OH)_2 + 2\,C_3H_5(OH)_3 + H_2O$.

Calciumhydroxyd bildet kein Hydrat und ist daher in Glycerin sehr wenig löslich. Es wurden nun Hydroxyd und Wasser im molekularen Verhältnis 1 : 6 gemengt, in der Voraussetzung, daß ein labiles Hydrat entsteht, welches zur Austauschreaktion mit Glycerin befähigt ist. Tatsächlich löste sich ein Brei aus 10 g frisch gefälltem, trocknem Hydroxyd und 14.5 g Wasser leicht in 30 g kaltem Glycerin. Die Lösung blieb auch nach der Entfernung des Wassers vollkommen klar und schied, als sie in der Weise, wie für die Bariumverbindung angegeben ist, aufgearbeitet wurde, die komplexe Base ab. Diese ist gelbstichig-weiß, kleinkrystallinisch, leicht in Wasser, schwer in Methyl- und kaum in Äthylalkohol löslich.

0.1950 g Sbst.: 0.0974 g $CaSO_4$. — 0.4333 g Sbst.: 0.0885 g CaO. — 0.1970 g Sbst.: 13.5 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. — 0.1354 g Sbst.: 0.2290 g AgJ.

$C_6H_{20}O_9Ca$.	Ber.	Ca 14.51,	OH 12.30,	$C_3H_8O_3$	66.66.
	Gef.	» 14.89, 14.58,	» 12.03,	»	66.36.

Den Wassergehalt kann man nicht direkt bestimmen; beim Erhitzen bis auf 130° spaltet sich ein Molekül Glycerin ab, während das zweite und das Wassermolekül gebunden bleiben. (Dieses Verhalten entspricht vollkommen dem verschiedener Tri-glykol-kobalt- und Nickelsalze.)

0.1772 g Sbst., Gewichtsverlust nach zwei Stunden bei 95°: 0.0436 g, nach 20 Stunden bei 130°: 0.0454 g = 25.63%. Für die Abspaltung von $1\,H_2O$ ber. 6.52%, von $1\,C_3H_8O_3$ ber. 26.80%.

Der Austritt des zweiten Glycerinmoleküls erfolgt selbst bei 150° unvergleichlich langsamer.

Wir beobachteten, daß Glycerin in Form von Acrolein und Wasser entweicht, der Abspaltung also eine intramolekulare Reaktion, bestehend in der Anhydrisierung von Glycerin durch den Kalk, vorangeht. Einige quantitativ durchgeführte Versuche ergaben aber, daß das Glycerin nur zum geringeren Teil so umgewandelt oder die Hauptmenge des gebildeten Acroleins gleich weiter verändert wird. [Die Bestimmung erfolgte durch Auffangen der Produkte der trocknen Destillation in titrierter, ammoniakalischer Silberoxydlösung und Zurücktitrieren des Überschusses nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit $^n/_{10}$-Rhodanatlösung; eine Methode, die bei Kontrollversuchen mit Formalinlösung vorzüglich übereinstimmende Werte gab [1]), z. B. CH_2O gef. 34.6, 34.7, 34.9.]

---

[1]) Hrn. stud. phil. H. Seibt danken wir hier nochmals für die geschickte Ausführung von Kontrollanalysen.

Wir fanden so wenig über 2 % der gesamten Glycerinmenge als Acrolein wieder (bezw. 4 %, auf das abgespaltene Glycerinmolekül berechnet). Bei der trocknen Destillation von Glycerin mit 10 Mol. Calciumhydroxyd wurden sogar nur 1.7 % in Acrolein verwandelt. Allerdings ist in Betracht zu ziehen, daß die Versuchsbedingungen bei der trocknen Destillation (trotz gleicher Temperatur) naturgemäß nicht dieselben sind, wie beim bloßen Erwärmen der Substanz im Luftbad.

Tri-glycerin-calciumchlorid, $[Ca3C_3H_5(OH)_3]Cl_2$.

Wasserfreies Calciumchlorid löst sich in etwa 3 Teilen heißem Glycerin zu einer glasigen Masse, aus deren alkoholischer Lösung das Triglycerinat durch Aceton zwar rein, aber nicht in Krystallen erhalten werden kann. Läßt man dagegen eine Lösung von Calciumchlorid-hexahydrat in 3 Teilen Glycerin über Schwefelsäure stehen, so scheidet sich das Additionsprodukt binnen 24 Stunden in gut ausgebildeten Krystallen ab. Man wäscht mit Alkohol, dem zur Vermeidung von Substanzverlust auch etwas Aceton zugesetzt werden kann, und trocknet über Phosphorpentoxyd.

Die Verbindung bildet schöne, farblose, ganz glashelle Krystalle von würfelähnlicher Form, die ohne Zersetzung bei 76° schmelzen. ($CaCl_2 + 6H_2O$ schmilzt bei 29°.) Die Substanz ist sehr hygroskopisch, doch ist sie gegen Wasser beständiger als die freie Base. In Alkoholen ist sie schwer, in anderen organischen Medien gar nicht löslich.

0.2166 g Sbst.: 0.0811 g $CaSO_4$. — 0.2726 g Sbst.: 0.0505 g Cl. — 0.2058 g Sbst.: 0.2093 g CO_2, 0.1179 g H_2O.

$C_9H_{24}O_9Cl_2Ca$. Ber. Ca 10.36, Cl 18.32, C 27.90, H 6.20.
Gef. » 11.01, » 18.28, » 27.73, » 6.36.

Tetra-glycerin-calciumnitrat, $Ca(NO_3)_2 + 4C_3H_5(OH)_3$,

scheidet sich aus einer durch Stehenlassen über Schwefelsäure geklärten Lösung von 10 g $Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$ in 30 g Glycerin, nach mehrtägigem Verweilen über Phosphorpentoxyd im Vakuum ab. Zur Reinigung wird die Substanz öfters mit Alkohol geschüttelt, gewaschen und nach dem Absaugen über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Das Komplexsalz erscheint in Form gut ausgebildeter, farbloser, vollkommen durchsichtiger Krystalle. Es schmilzt unzersetzt bei 72°; erst beim stärkeren Erhitzen erfolgt explosionsartige Zersetzung unter Ausstoßung nitroser Dämpfe. Wasser löst sehr leicht unter Spaltung in die Komponenten, Alkohole sehr schwer. Der Komplex

ist gegen alkoholische Oxalsäurelösung bis zu einem bestimmten Grad beständig.

0.4086 g Sbst.: 0.1011 g $CaSO_4$. — 0.2414 g Sbst.: 0.0611 g $CaSO_4$. — 0.3062 g Sbst.: 0.01565 g N. — 0.2634 g Sbst.: 0.2561 g CO_2, 0.1509 g H_2O.

$C_{12}H_{32}O_{18}N_2Ca$. Ber. Ca 7.53, N 5.25, C 27.04, H 6.05.
Gef. » 7.24, 7.47, » 5.34, » 26.81, » 6.36.

Während die Additionsprodukte der Calciumsalze derart zur Krystallisation gebracht wurden, gelang es — trotz vielfältiger Variation der Bedingungen — nicht, krystallisierte Glycerinate von Strontium- und Bariumsalzen zu erhalten. Die Chloride und Nitrate von Strontium und Barium lösen sich in Glycerin viel weniger als die entsprechenden Calciumsalze (z. B. $BaCl_2 + 2H_2O$ im Verhältnis 1:10); läßt man die Lösungen direkt und unverdünnt, oder nach dem Trocknen mit Alkohol versetzt, stehen, so krystallisieren die Verbindungen auch nach monatelangem Verweilen im Vakuum bei tiefer Temperatur nicht aus. Hingegen erhält man durch wiederholtes Fällen der alkoholischen Lösungen mit Äther oder besser mit Aceton flüssige Substanzen von konstanter Zusammensetzung, die an Alkohol keine Spur des gebundenen Glycerins abgeben. In ihren chemischen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Hygroskopizität usw. gleichen sie den krystallisierten Calciumverbindungen. Sie wurden nach sorgfältigem Trocknen analysiert.

Bariumchlorid-Glycerinat
(I und II Präparate verschiedener Darstellungen).

I. 0.4233 g Sbst.: 0.1082 g $BaSO_4$. — II. 0.3417 g Sbst.: 0.0874 g $BaSO_4$. — I. 0.3649 g Sbst.: 0.3772 g CO_2, 0.2220 g H_2O. — II. 0.2369 g Sbst.: 0.2460 g CO_2, 0.1451 g H_2O.

$BaCl_2 + 8C_3H_5(OH)_3$. Ber. Ba 14.58, C 30.47, H 6.82.
$BaCl_2 + 7C_3H_5(OH)_3 + 2H_2O$. » » 14.45, » 28.34, » 6.79.
I. Gef. » 15.04, » 28.18, » 6.81.
II. » » 15.07, » 28.31, » 6.74.

Strontiumchlorid-Glycerinat.

0.5515 g Sbst.: 0.1308 g $SrSO_4$. — 0.3436 g Sbst.: 0.0835 g $SrSO_4$[1]. — 0.3454 g Sbst.: 0.5256 g CO_2, 0.2238 g H_2O.

$SrCl_2 + 7C_3H_5(OH)_3$. Ber. Sr 10.91, C 41.86, H 7.03.
Gef. » 11.31, 11.32[1], » 41.48, » 7.20.

Strontiumnitrat-Glycerinat.

0.7380 g Sbst.: 0.1424 g $SrSO_4$. — 0.3727 g Sbst.: 0.4110 g CO_2, 0.2298 g H_2O.

---

[1]) Für die zweite Strontiumbestimmung wurde die Substanz abermals mit Alkohol und Aceton behandelt, um event. beigemengtes Glycerin zu entfernen; trotzdem ergab sich diese Übereinstimmung.

$Sr(NO_3)_2 + 8\,C_3H_5(OH)_3$. Ber. Sr 9.23, C 30.36, H 6.80.
Gef. » 9.21, » 30.10, » 6.80.

Im Anschluß an die Untersuchung der Glycerinate haben wir Additionsverbindungen von Erdalkalien und Zuckeralkoholen, wie Erythrit und Mannit, dargestellt, über die später berichtet wird.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

---

207. Julius Schmidlin, Julius Wohl und Hans Thommen: Einwirkung von Triphenylmethyl auf Chinone.

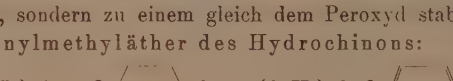
[Mitteilung aus dem Chem. Labor. des Schweizer. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 25. April 1910.)

Triphenylmethyl bildet mit Luftsauerstoff ein Peroxyd:

$$2\,(C_6H_5)_3C + O{:}O = (C_6H_5)_3C.O.O.C(C_6H_5)_3.$$

Genau ebenso verbindet sich Chinon mit Triphenylmethyl, nicht etwa ähnlich anderen Ketonen, nur zu einem lockeren Additionsprodukt, sondern zu einem gleich dem Peroxyd stabilen Körper, dem Triphenylmethyläther des Hydrochinons:



Dieser farblose Äther ist indessen nicht das erste Einwirkungsprodukt, sondern man beobachtet beim Vermischen der gelben Lösungen von Triphenylmethyl und Chinon zuerst eine tief orangerote Färbung, die jedoch bald wieder verschwindet. Irgend eine ähnliche Farbvertiefung läßt sich bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf Triphenylmethyl nicht bemerken.

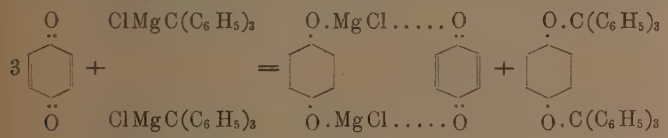
Das orangerote, unbeständige Additionsprodukt besteht entweder aus Chinon und aus der chinoiden Form des Triphenylmethyls, oder es ist eine dem Chinhydron ähnliche Molekularverbindung, die dem kürzlich von Baeyer entdeckten unbeständigen, gefärbten Anlagerungsprodukt von Phenol und Triphenylchlormethan entspricht.

Im Sinne der Ansichten Baeyers und Werners würde sich unter Zugrundelegung der von Willstätter und Parnas[1]) gegebenen Chinhydron-Formel folgendes Formelbild ergeben:

[1]) Diese Berichte **41**, 1464 [1908].

Dieser Hydrochinonäther zeigt die den Triphenylmethan-Derivaten eigene lockere Bindung des Triphenylmethylrestes. Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (240°) zerfällt er in Triphenylmethyl und Chinon, das sich fast quantitativ heraussublimieren läßt; in konzentrierter Schwefelsäure erfolgt ähnlich, wie bei dem von Baeyer[1]) beschriebenen Phenyläther des Triphenylcarbinols, augenblickliche Lösung unter Zerfall in Hydrochinon und Triphenylcarbinol.

Auffällig ist besonders das Verhalten von Triphenylmethylmagnesiumchlorid gegen Chinon, das in scharfen Gegensatz zum Verhalten anderer Magnesiumverbindungen tritt, welche mit Chinonen (Chinole[2]) und analoge Körper[3]) liefern. Triphenylmethyl-magnesiumchlorid wirkt dagegen zunächst reduzierend auf Chinon und bildet Chinhydron und Triphenylmethyl, das sich mit überschüssigem Chinon zum Hydrochinonäther verbindet:



Der Hydrochinonäther entsteht aus Triphenylmethyl-magnesiumchlorid in besonders guter Ausbeute. Deshalb haben wir die Magnesiumverbindung noch auf eine Reihe von Chinonen zur Einwirkung gebracht. Nur das *p*-Chinon vermag, als eines der am stärksten oxydierend wirkenden Chinone[4]), sich mit Triphenylmethyl zu verbinden, während schon dem Toluchinon diese Fähigkeit abgeht. Obschon auch Toluchinon, *o*-Benzochinon, *α*- und *β*-Naphthochinon mit der Magnesiumverbindung zum Teil reagieren und auch Triphenylmethyl bilden, so bleibt letzteres unverbunden neben dem Chinon. Phenanthrenchinon und Anthrachinon sind ohne jede Einwirkung auf die Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans.

Bei der Durchführung dieser Reaktion beim *o*-Benzochinon und *β*-Naphthochinon erhielten wir stets beträchtliche Mengen eines schwarzen, sehr schwer löslichen Pulvers. Die dabei aus dem *β*-Naphthochinon erhaltene schwarze Substanz erwies sich als identisch mit dem von Stenhouse und Groves[5]) seinerzeit entdeckten Dinaphthyldichinhydron:

---

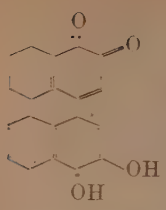
[1]) Diese Berichte **42**, 2625 [1909].

[2]) Bamberger und Blangey, diese Berichte **36**, 1625 [1903].

[3]) Haller und Guyot, Compt. rend. **138**, 327 [1904]. Werner und Grob, diese Berichte **37**, 2887 [1904].

[4]) Valeur, Compt. rend. **125**, 872 [1897].

[5]) Stenhouse und Groves, Ann. d. Chem. **194**, 202 [1878].



Als wir nun die Beobachtung machten, daß sich auch aus dem *o*-Chinon ein ähnlicher, schwer löslicher, schwarzer Körper erhalten lasse, drängte sich uns sofort die Vermutung auf, die beiden schwarzen Körper aus *o*-Chinon und *β*-Naphthochinon seien analoge Polymerisationsprodukte. Wir wurden darin noch bestärkt, als wir unter den von Stenhouse und Groves beim *β*-Naphthochinon angewandten Bedingungen, beim Übergießen von *o*-Chinon mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls zu dem schwarzen Körper gelangten. Es ist uns seitdem gelungen, dieses Polymerisationsprodukt des *o*-Chinons unter Umgehung der schwierigen Darstellung von o-Chinon, direkt aus Brenzcatechin mit Wasserstoffsuperoxyd in verdünnter Schwefelsäurelösung zu erhalten. Dabei scheidet sich ein schwer lösliches, mikrokrystallines, schwarzes Sulfat ab, das beim Waschen mit Wasser die Schwefelsäure abgibt. Mit der weiteren Untersuchung der Substanz sind wir noch beschäftigt.

Hydrochinon-bis-triphenylmethyläther, $(C_6H_5)_3C.O.C_6H_4.O.C(C_6H_5)_3$.

a) Aus Triphenylmethyl und Chinon.

24 g Triphenylchlormethan, gelöst in ca. 100 ccm absolut trocknem Benzol, werden mit 42 g trocknem, molekularem Silber versetzt. Als Gefäß dient ein mit aufgeschliffenem Glasstopfen[1]) und seitlichem Ansatzrohr versehener Kolben. Der Glasstopfen enthält zugleich ein Glasrohr, das ziemlich tief in den Kolben hineinreicht und durch welches man schon vor der Beschickung Wasserstoff einleitet. Man läßt den gefüllten Kolben während mehrerer Tage unter Wasserstoff-Überdruck stehen, wobei man häufig kräftig durchschüttelt. Ein Kölbchen wird mit 7 g Chinon und etwas trocknem Benzol beschickt, hierauf wird es mit Wasserstoffgas gefüllt. Man läßt nun die klare, über dem Silber stehende Triphenylmethyllösung unter Vermeidung von Luftzutritt in das Kölbchen hineinfließen. Man beobachtet sofort beim Zusammentreffen mit Chinon eine starke, orangerote Färbung, die bald wieder verschwindet; zugleich erfolgt eine merkliche Erwärmung des Kölbchens. Man kocht den Inhalt des Kölbchens noch während mehrerer Stunden am Rückflußkühler, wobei man Wasserstoff einleitet. In der heißen Lösung haben sich bereits 0.7 g von dem unreinen Hydrochinonäther abgeschieden (Schmp. 195—220°). Nach dem Abkühlen scheiden sich weitere 5.6 g ab (Schmp. 195—220°). Die Benzollösung hinterläßt nach dem Eindunsten 8 g Rückstand. Mittels Alkohol wird das überschüssige Chinon herausgelöst; es

[1]) Die Verwendung von Kautschukstopfen ist bei allen Arbeiten mit molekularem Silber zu verwerfen, weil das Silber allzu leicht durch ganz geringe, aus dem Kautschuk stammende Mengen von Schwefel »vergiftet« wird.

hinterblieben 5.5 g (Schmp. 180—200°). Ausbeute an Rohprodukt 8.8 g, nach mehrmaligem Umkrystallisieren blieben 6.1 g reine Substanz vom Schmp. 237°. **Peroxyd ist dabei nicht entstanden.**

In gleicher Weise wurde aus 24 g Triphenylchlormethan und 12 g molekularem Silber eine Triphenylmethyllösung in Benzol bereitet, die man unter starker Kühlung im Kältegemisch mit dem Chinon zusammenbrachte. Das Kölbchen wurde zugeschmolzen und mehrere Tage im Kältegemisch aufbewahrt. Auch diese Benzollösung lieferte, mit 7 g Chinon in der Kälte behandelt, **5.7 g Hydrochinonäther.**

Im kleinen als Reagensglasversuch durchgeführt, mißlingen diese Versuche in der Regel: man erhält beim Aufarbeiten des Rohproduktes nur Peroxyd und keinen Hydrochinonäther. Das mag zum Teil daran liegen, daß beim kurzen Schütteln von Triphenylchlormethan-Lösungen mit Silber, Quecksilber oder Zink im Reagensglas ein großer Teil des Chlorids unverändert bleibt; nach dem Filtrieren im Wasserstoffstrom genügt etwas Feuchtigkeit, um Salzsäure abzuspalten, die mit dem Chinon dann Chinhydron bildet.

b) Aus Triphenyl-chlormethan, Chinon und Zinkstaub.

Diese Methode ist zur Darstellung des Hydrochinonäthers die bequemste.

3 g Chinon und 7.8 g Triphenylchlormethan werden in trocknem Benzol gelöst und mit 20 g Zinkstaub versetzt. Man läßt unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen.

Die Benzollösung wird abfiltriert, der Rückstand wird mit Benzol wiederholt ausgekocht. Die vereinigten Benzolfiltrate werden eingedampft, der Rückstand mittels Alkohol vom überschüssigen Chinon befreit und mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 2.8 g. Da sich Triphenylchlormethan mit Zink nur zu zwei Dritteln zu Triphenylmethyl umsetzt[1], weil sich zugleich ein unlösliches Chlorzinkdoppelsalz des Triphenylchlormethans bildet, so ergeben sich nur 5.2 g berechnete Ausbeute an Hydrochinonäther.

Molekulares Silber gibt, wenn es nicht in sehr großem Überschuß vorhanden ist, viel geringere Ausbeuten. 6 g Triphenylchlormethan, 6.5 g Chinon und 9 g molekulares Silber ergaben nur 0.35 g reinen Hydrochinonäther neben 0.25 g Peroxyd. Durch Kondensation von Triphenylchlormethan und **Hydrochinon ließ sich der Äther nicht erhalten.**

c) Aus Triphenylmethyl-magnesiumchlorid und Chinon.

10 g in Benzol gelöstes Chinon wurden zu einer im Wasserstoffstrom filtrierten[2] Lösung von aus 20 g Triphenylchlormethan dargestelltem 3-Verbindung des Triphenylmethyl-magnesiumchlorids hinzugefügt. Die Lösung färbte sich unter Erwärmung dunkelblaugrün unter Abscheidung eines starken Niederschlages. Nach einstündigem Kochen wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die Benzollösung wurde eingedampft, der Rückstand mittels Alkohol vom entstandenen Chinhydron befreit und mehrmals aus **Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 6 g.**

---

[1]) **Diese Berichte 35, 1825 [1902].**

[2]) **Diese Berichte 41, 423 [1908].**

Hydrochinon-*bis*-triphenylmethyläther bildet feine, seidenglänzende, farblose Nädelchen vom Schmp. 235° (korr. 241°). Der Äther schmilzt erst farblos; steigert man die Temperatur ein wenig, so färbt sich die Schmelze gelbrot, beim sofortigen Abkühlen entfärbt sie sich wieder. Bei der Temperatur, wo die Gelbfärbung eintritt, beginnt das Heraussublimieren des Chinons, das man fast quantitativ gewinnen kann.

0.1074 g Sbst.: 0.3486 g CO_2, 0.0553 g H_2O. — 0.1287 g Sbst.: 0.4183 g CO_2, 0.0656 g H_2O.

$C_{44}H_{34}O_2$. Ber. C 88.88, H 5.72.
Gef. » 88.46, 88.72, » 5.72. 5.66.

0.1206 g Sbst: gelöst in 16.84 g Benzol, ergab 0.060° Gefrierpunktserniedrigung.
0.2225 » » : » » 16.84 » » , » 0.114° »
0.3280 » » : » » 16.86 » » , » 0.170° »

$C_{44}H_{34}O_2$. Ber. Mol.-Gew. 594. Gef. Mol.-Gew. 596, 580, 573.

In Alkalien und auch in konzentrierter Salzsäure verändert sich der Äther selbst beim Erhitzen nicht, in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich leicht mit gelber Farbe unter Zerfall in Triphenylcarbinol und Hydrochinon. 0.2372 g Sbst., in 3 ccm Schwefelsäure gelöst und mit 75 ccm Wasser gefällt, ergaben 0.2120 g Triphenylcarbinol = 89 % der angewandten Substanz. Berechnet 87.5 % für den Hydrochinon-*bis*-triphenylmethyläther.

In kaltem Petroläther, Ligroin, Alkohol und Äther ist die Substanz fast unlöslich; nicht viel besser löst sie sich in kaltem Aceton, Eisessig und Amylacetat. In kaltem Benzol wenig löslich, wird sie auch von heißem Benzol schwer aufgenommen, etwas leichter von Chloroform.

Einwirkung von Triphenylmethyl-magnesiumchlorid auf andere Chinone.

Die Magnesiumverbindung gibt die besten Ausbeuten an Hydrochinonäther. Wir haben sie deshalb zur Prüfung des Verhaltens verschiedener Chinone gewählt. Die reaktionsfähigen Chinone ergeben dabei unter Reduktion zum Chinhydron Triphenylmethyl. Es zeigt sich also bei diesen Versuchen zugleich, ob die betreffenden Chinone fähig sind, mit dem Triphenylmethyl in Reaktion zu treten.

Toluchinon. 9.2 g auf 14 g Triphenylchlormethan geben unter Erwärmung blaugrüne Fällung. Neben 0.01 g Peroxyd und viel Triphenylcarbinol wurde viel Toluchinhydron nachgewiesen.

o-Benzochinon wurde nach Willstätter und Pfannenstiel[1]) dargestellt. Sobald die Abscheidung der roten *o*-Chinon-Krystalle beim

[1]) Diese Berichte 38, 2244 [1905].

Einengen der ätherischen Lösung stattgefunden hatte, wurde die ätherische Lösung von den Krystallen abgegossen; nachdem der Kolben mit Wasserstoff gefüllt worden war, ließ man dann die Benzollösung der Magnesiumverbindung zufließen. Es trat Erwärmung und dunkelgrüne Färbung ein.

Man erhielt neben 0.11 g Peroxyd 0.7 g eines schwarzen, in Benzol unlöslichen Pulvers. Es ist in Alkalien mit blauer Farbe löslich.

α-Naphthochinon ergab bei der Einwirkung auf Triphenylmethylmagnesiumchlorid 1 g Peroxyd neben 0.3 g α-Hydronaphthochinon vom Schmp. 173°, das durch Oxydation in Naphthochinon verwandelt werden konnte.

β-Naphtho-chinon ergab neben 0.8 g Peroxyd und 5.2 g Triphenylmethan 7.7 g eines schwarzen, sehr schwer löslichen Pulvers, das als identisch mit dem von Stenhouse und Groves[1]) entdeckten Dinaphthyldichinhydron erkannt wurde. Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig oder mit konzentrierter Salpetersäure erhält man das von Stenhouse und Groves beschriebene orangefarbene Dinaphthyldichinon.

---

208. E. Wedekind und F. Paschke: Über den Einfluß der Konstitution auf die Zerfallsgeschwindigkeit quartärer Ammoniumsalze.

(40. Mitteilung[2]) über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 18. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Schon vor einigen Jahren — bevor es also gelang, den Mechanismus der sogenannten Autoracemisation optisch-aktiver Ammoniumsalze zu erklären[3]) — wies der eine[4]) von uns darauf hin, daß die Geschwindigkeit dieses Vorganges nicht nur vom Lösungsmittel, sondern auch von der chemischen Natur der Anionen und Kationen ab-

---

[1]) Ann. d. Chem. **194**, 202 [1878].

[2]) Die 39. Mitteilung (Kinetik des Zerfalls quartärer Ammoniumsalze in Chloroform) erscheint in der Zeitschrift für physikalische Chemie; die beiden vorletzten Mitteilungen s. diese Berichte **42**, 2138 und 2142 [1909].

[3]) E. Wedekind und F. Paschke, diese Berichte **41**, 2659 [1908]; vergl. H. v. Halban, ibid. **41**, 2417 [1908].

[4]) E. Wedekind, Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 332, 333 [1906].

hängig sei. In Gemeinschaft mit O. Wedekind konnten wir dann feststellen [1]), daß der Einfluß der Anionen sich insofern scharf abgrenzen läßt, als nur die Halogensalze (ausgenommen die Fluoride) in chloroformischer Lösung Autoracemisation erleiden, und zwar die Jodide schneller als die Bromide, und diese wieder schneller als die Chloride. In Bezug auf den Einfluß des Kations wurden die verschiedenartigsten Abstufungen der Reaktionsgeschwindigkeiten vorausgesehen und vermutet, daß gewisse Jodide in Chloroformlösung nicht weniger beständig sind, als die Salze der betreffenden Basen mit Sauerstoffsäuren: »solche Verbindungen werden unter asymmetrischen Basen zu suchen sein, welche nur fette, gesättigte Radikale enthalten, denn ungesättigte, reaktive Gruppen, wie Allyl, Benzyl und Phenyl, setzen die Basizität herab und erhöhen die Tendenz zur Dissoziation« [1]).

Eine systematische Untersuchung über die Zerfallsgeschwindigkeiten der verschiedensten quartären Ammoniumsalze hat diese Vermutung der Hauptsache nach bestätigt und andererseits definitiv darüber Aufschluß gegeben, welche Radikale in dem Ammoniumkomplex vorhanden sein müssen, damit der Zerfall überhaupt in meßbarer Weise eintritt; auch gelang es nunmehr in einem genauer untersuchten Falle, die Richtung des Zerfalls festzustellen, d. h. zu ermitteln, welches Radikal abgestoßen wird.

Aus den bisherigen Untersuchungen war nicht zu entnehmen, ob der Zerfall der quartären Ammoniumhalogenide in bestimmten Lösungsmitteln eine allgemeine Reaktion darstellt oder nicht; die einleitenden Sätze in der letzten Veröffentlichung von Hans v. Halban [2]) sprechen sogar eher für die erste Möglichkeit. Als wesentliches Resultat unserer eigenen Untersuchung sei die Tatsache vorweggenommen, daß die spontane Zerfallsreaktion in Chloroform sich auf solche quartäre Ammoniumsalze der **aromatischen** Reihe beschränkt, welche außer dem Arylrest noch ein ungesättigtes bezw. reaktives Radikal enthalten.

Der Einfluß der chemischen Konstitution des Kations auf die Racemisationsgeschwindigkeit der optisch-aktiven Formen zeigte sich zuerst bei der kinetischen Untersuchung [3]) des *d*-Propyl- bezw. *l*-Isobutyl-benzyl-methyl-phenyl-ammoniumjodids (das Isobutylsalz racemisierte sich ungefähr fünfmal so schnell, wie das Propylsalz), und

---

[1]) Vergl. diese Berichte **41**, 1029 ff. [1908].
[2]) Vergl. Ztschr. f. physikal. Chem. **67**, 129 [1909].
[3]) Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 331, 332, [1906].

darauf bei dem quantitativen Vergleich[1]) der Propylbase mit der entsprechenden Allylbase, und zwar racemisiert sich das Jodid der ersteren etwa $1^1/_2$-mal so schnell, wie das Jodid der Allylbase (das Propyl-bromid zerfällt sogar zweimal so schnell, wie das entsprechende Allyl-bromid). Da beide Salzreihen nur durch die An- bezw. Abwesenheit einer Doppelbindung unterschieden sind, so hat letztere wider Erwarten eine etwas stabilisierende Wirkung auf die Racemisierungstendenz.

Durch das von Wedekind und Fröhlich[1]) beschaffte Material wurde es uns dann ermöglicht, die Racemisationsgeschwindigkeiten von zwei aktiven, strukturisomeren Salzen zu vergleichen; es handelte sich um das *l*-*n*-Butyl- bezw. -Isobutyl-benzyl-methyl-phenyl-ammoniumjodid. Die Ergebnisse sind aus den folgenden beiden Tabellen zu ersehen:

l-*n*-Butyl-benzyl-methyl-phenyl-ammoniumjodid 1 % in Chloroform bei 25°			*l*-Isobutyl-benzyl-methyl-phenyl-ammoniumjodid 1.5 % in Chloroform bei 25°		
t	α	k	t	α	k
0	1.63	—	0	3.1	—
35	1.51	$0.95 . 10^{-3}$	30	2.39	$3.7 . 10^{-3}$
112	1.27	$0.97 . 10^{-3}$	55	1.89	$3.9 . 10^{-3}$
192	1.04	$1.0 . 10^{-3}$	90	1.22	$4.5 . 10^{-3}$
320	0.74	$1.1 . 10^{-3}$	110	1.00	$4.5 . 10^{-}$
			140	0.70	$4.6 . 10^{-3}$
			165	0.48	$4.9 . 10^{-3}$

Nimmt man mit Rücksicht auf den starken »Gang« der Geschwindigkeitskoeffizienten[2]) (namentlich bei dem Isobutylsalz) das Mittel aus den erhaltenen Zahlen, so ergibt sich, daß das Isobutylsalz bei 25° ungefähr viermal so schnell zerfällt, wie das *n*-Butylsalz. Die verzweigte Kette in ersterem wirkt also auflockernd auf den Molekülverband; das *n*-Butylsalz ist das beständigere.

Um nun die Frage zu entscheiden, welche Radikale überhaupt für einen meßbaren Zerfall in Chloroformlösung maßgebend sind, haben wir zunächst eine Reihe von quartären Ammoniumsalzen dargestellt, in welchen die in Betracht kommenden Radikale zweckent-

[1]) Vergl. u. a. diese Berichte **38**, 3438, 3933 [1905]; **39**, 4437 [1906]; **40**, 1001, 1009, 1646 [1907].

[2]) Dieser »Gang« ist auf das Vorhandensein von Doppelmolekeln zurückzuführen; mit Hilfe des Dissoziationsgrades für die verschiedenen Konzentrationen lassen sich die wahren Geschwindigkeitskonstanten ermitteln; Näheres s. in der 39. Mitteilung (Ztschr. für physikal. Chem.).

sprechend variiert waren; dieselben wurden wiederholt umkrystallisiert und durch Halogenbestimmungen auf Reinheit und Identität geprüft. Es handelte sich um folgende Salze:

Tetraäthyl-ammoniumjodid (aus Triäthylamin und Jodäthyl).

0.127 g Sbst.: 19.5 ccm $^n/_{40}$-$AgNO_3$.
Ber. J 49.49. Gef. J 48.7.

Triäthyl-allyl-ammoniumjodid (aus Triäthylamin und Allyljodid).

0.205 g Sbst.: 30.8 ccm $^n/_{40}$-$AgNO_3$.
Ber. J 47.18. Gef. J 47.63.

Triäthyl-benzyl-ammoniumjodid (aus Triäthylamin und Benzylbromid und folgender Umsetzung des Bromides mit Jodkaliumlösung).

0.1655 g Sbst.: 20.65 ccm $^n/_{40}$-$AgNO_3$.
Ber. J 39.77. Gef. J 39.43.

Diäthyl-methyl-phenyl-ammoniumjodid (aus Diäthylanilin und Methylsulfat und folgender Umsetzung mit Jodkaliumlösung).

0.214 g Sbst.: 29.5 ccm $^n/_{40}$-$AgNO_3$.
Ber. J 43.61. Gef. J 43.7.

Diäthyl-allyl-phenyl-ammoniumjodid (aus Diäthylanilin und Allyljodid).

0.166 g Sbst.: 21 ccm $^n/_{40}$-$AgNO_3$.
Ber. J 40.03. Gef. J 40.10.

Diäthyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid (aus Diäthylanilin und Benzylbromid).

0.246 g Sbst.: 30.4 ccm $^n/_{40}$-$AgNO_3$.
Ber. Br 24.99. Gef. Br 24.72.

Diäthyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid (aus dem Bromid durch Umsetzung mit Jodkaliumlösung).

0.2648 g Sbst.: 29.5 ccm $^n/_{40}$-$AgNO_3$.
Ber. J 34.57. Gef. J 35.33.

Dimethyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid (aus Dimethylanilin und Benzylbromid).

0.195 g Sbst.: 26.6 ccm $^n/_{40}$-$AgNO_3$.
Ber. Br 27.39. Gef. Br 27.27.

Dibenzyl-methyl-phenyl-ammoniumjodid (aus Methyl-benzylanilin und Benzylbromid und folgender Umsetzung mit Jodkaliumlösung).

0.307 g Sbst.: 29.65 ccm $^n/_{40}$-$AgNO_3$.
Ber. J 30.56. Gef. J 30.52.

Diese Salze wurden sämtlich in 1- bezw. 2-proz. chloroformischen Lösungen auf eine event. zeitliche Verminderung ihrer Halogenionen-Konzentration geprüft, und zwar bei relativ hohen Temperaturen (35°

und 45°), damit wir auch einen sehr langsamen Zerfall erkennen und messen konnten [1]).

Die Messungen wurden durch Titration mit Silbernitrat nach Volhard vorgenommen, und zwar zuerst nach der ursprünglichen v. Halbanschen Arbeitsweise [2]), d. h. unter Zugabe von Alkohol (um die Verteilung zu beschleunigen). Es zeigte sich indessen, daß der Alkoholzusatz nicht ohne Einfluß auf das Resultat ist, wie man schon aus der Tatsache entnehmen kann, daß bei Verwendung von alkoholischer (statt wäßriger) Silbernitratlösung der Anfangstiter — auch bei leicht zerfallenden Salzen — konstant bleibt; durch Alkoholzusatz wird also die Konstante mehr oder weniger verkleinert. Da uns Versuche über die Verteilung [3]) der Ammoniumsalze zwischen Wasser und Chloroform gezeigt hatten (vergl. die demnächst in der Ztschr. f. physik. Chemie erscheinende Abhandlung), daß bei einem großen Überschuß von Wasser die Salze praktisch vollkommen in dieses übergehen, so wurde dieser Umstand zur Trennung des Salzes von seinen störenden Spaltungsprodukten nutzbar gemacht, und zwar in folgender Weise: Proben von 5 bezw. 10 ccm der chloroformischen Salzlösungen wurden mit 125 ccm Wasser ausgeschüttelt, worauf dieses im Scheidetrichter vom Chloroform getrennt wurde. Die Ausschüttelung wurde dann mit einer weiteren Menge Wasser wiederholt; die vereinigten wäßrigen Auszüge enthalten nur das ionisierte Salz, während die Spaltungsprodukte im Chloroform zurückbleiben. Der wäßrige Anteil wurde dann mit $^1/_{40}$-n. Silbernitratlösung titriert.

Die oben angeführten Salze ließen sich nun nach dieser Untersuchungsmethode in zwei Gruppen einteilen: in solche, welche auch bei 45° keinen meßbaren Zerfall anzeigen, und in solche, welche mit verschiedenen Geschwindigkeiten gespalten werden.

---

[1]) Der hohe Temperaturkoeffizient des Ammoniumzerfalls wurde schon früher nachgewiesen, s. diese Berichte **41**, 1034 [1908]; vergl. H. v. Halban, Ztschr. f. phys. Chem. **67**, 168 ff. [1909].

[2]) Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 57 [1907].

[3]) Die Ammoniumsalze verhalten sich gegen Wasser und Chloroform ähnlich wie Pikrinsäure bei der Verteilung zwischen Wasser und Benzol. Obwohl die Salze in Wasser und Chloroform keine wesentlichen Löslichkeitsunterschiede zeigen, so gehen sie doch in Anwesenheit eines großen Überschusses von Wasser in dieses beinahe vollkommen über; infolge der starken elektrolytischen Dissoziation der Salze in Wasser wird die Konzentration der normalen Molekeln sehr herabgedrückt. Zur Aufrechterhaltung des konstanten Teilungsverhältnisses muß die Konzentration derselben in der Chloroform-Phase ebenfalls heruntergehen und schließlich fast gleich Null werden.

Die praktisch beständigen Ammoniumsalze sind die folgenden:

a) Tetraäthyl-ammoniumjodid,
b) Triäthyl-allyl-ammoniumjodid
c) Triäthyl-benzyl-ammoniumjodid,
und d) Diäthyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid.

Die übrigen Salze — Diäthyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid, Dimethyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid, Diäthyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid, Dibenzyl-methyl-phenyl-ammoniumjodid und Diäthyl-allyl-phenyl-ammoniumjodid — erleiden in chloroformischer Lösung thermische Dissoziation; das Nähere ist aus den folgenden Tabellen zu ersehen:

e) Diäthyl-benzyl-phenyl-ammonium-bromid, 2 %.

35°			45°		
t	5 ccm = $\frac{n}{40}$-$AgNO_3$	k	k	5 ccm = $\frac{n}{40}$-$AgNO_3$	t
0	12.5	—	—	12.5	0
45	10.45	$1.7 . 10^{-3}$	$5.4 . 10^{-3}$	8.7	29
85	8.9	$1.7 . 10^{-3}$	$6.1 . 10^{-3}$	6.3	49
170	6.6	$1.6 . 10^{-3}$	$6.7 . 10^{-3}$	2.95	94
—	—	—	$8.0 . 10^{-3}$	0.3	204

f) Dimethyl-benzyl-phenyl-ammonium-bromid, 2 %.

45°		
t	5 ccm = $\frac{n}{40}$-$AgNO_3$	k
0	13.7	—
40	12.2	$1.2 . 10^{-3}$
105	10.0	$1.3 . 10^{-3}$
190	7.65	$1.3 . 10^{-3}$
—	—	—

g) Diäthyl-benzyl-phenyl-ammonium-jodid, 1 %.

35°			45°		
t	10 ccm = $\frac{n}{40}$-$AgNO_3$	k	k	10 ccm = $\frac{n}{40}$-$AgNO_3$	t
0	9.85	—	—	8.4	0
15	7.65	$7.3 . 10^{-3}$	$2.5 . 10^{-2}$	6.3	5
35	4.6	$9.4 . 10^{-3}$	$3.5 . 10^{-2}$	3.75	10
70	1.4	$12.0 . 10^{-3}$	$3.9 . 10^{-2}$	2.2	15
—	—	—	$4.2 . 10^{-2}$	1.2	20

h) Dibenzyl-methyl-phenyl-ammonium-jodid, 1 %.

35°		
t	10 ccm = $\frac{n}{40}$-$AgNO_3$	k
0	4.1	—
20	3.45	$3.7 . 10^{-3}$
45	2.35	$5.3 . 10^{-3}$
80	1.1	$7.1 . 10^{-3}$
—	—	—

i) Diäthyl-allyl-phenyl-ammoniumjodid, 2 %.

35°			45°		
t	5 ccm = $\frac{n}{40}$-$AgNO_3$	k	k	5 ccm = $\frac{n}{40}$-$AgNO_3$	t
0	12.1	—	—	12.45	0
120	10.8	$4.2 . 10^{-4}$	$1.4 . 10^{-3}$	11.3	30
237	9.7	$4.1 . 10^{-4}$	$1.5 . 10^{-3}$	8.55	110
—	—	—	$1.6 . 10^{-3}$	5.35	227
—	—	—	$1.8 . 10^{-3}$	2.8	357

Die Geschwindigkeitskoeffizienten zeigen zwar bei relativ schnellem Zerfall denselben »Gang«, wie bei den asymmetrischen Ammoniumsalzen, infolge der ziemlich erheblichen Unterschiede eignen sich die Zahlen aber dennoch zum Vergleich.

Aus den Tabellen geht ohne weiteres hervor, daß nur solche Salze zerfallen, welche zwei bestimmte Radikale enthalten und zwar 1. Phenyl (Aryl) und 2. Benzyl oder Allyl. Ein reaktives Radikal allein genügt nicht (Beständigkeit der Salze b, c und d).

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der zerfallenden Ammoniumsalze sind im übrigen sehr verschieden; bei sonst gleichem Bau der Molekel bewirkt Benzyl einen zwanzigmal schnelleren Zerfall als Allyl, wie der Vergleich von g) und i) (Benzyl- bezw. Allyl-diäthyl-phenyl-ammoniumjodid) lehrt.

Aus dem mitgeteilten Zahlenmaterial ist dann noch Folgendes zu entnehmen: Bei den Phenyl und Benzyl enthaltenden Salzen hängt die relative Stabilität der Molekel außerdem noch von der chemischen Natur der zwei übrigen Radikale ab; offenbar sind zwei Methylgruppen der Festigkeit am günstigsten, denn Dimethyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid (f) hat die kleinste Zerfallsgeschwindigkeit unter den Salzen der Benzyl-Phenyl-Reihe, und Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid[1]) ($K = 2.4 . 10^{-3}$ bei 45°) zerfällt gerade noch einmal so schnell. Da sowohl Allyl-methyl-benzyl-phenyl- und Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid, als auch Allyl- und *n*-Butyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid je ungefähr die gleichen Zerfallskonstanten haben, so kommt man zu dem Schluß, daß der Ersatz einer Methylgruppe im Stoff f) durch eine normale Kohlenstoffkette — so weit die Beobachtungen reichen, unabhängig von der Größe der letzteren — die Zerfallsgeschwindigkeit des Salzes ungefähr verdoppelt. Ist die Kette jedoch verzweigt, so tritt eine abermalige Verminderung der

[1]) Diese Berichte **41**, 2663 [1908].

Festigkeit des Molekülverbandes ein, wie der Vergleich von *n*-Butyl- und Isobutyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid (s. o.) gezeigt hat.

Wird auch die zweite Methylgruppe des Salzes (f) durch ein anderes — kohlenstoffreicheres — Radikal ersetzt, so nimmt die Stabilität abermals ungefähr um ebensoviel ab, als beim Ersatz der ersten Methylgruppe, denn Diäthyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid (e) zerfällt fünfmal so schnell wie Dimethyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid (f). Am deutlichsten tritt diese Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Konstitution des Kations hervor, wenn man diejenige des Salzes (f) gleich 1 setzt, wie aus der folgenden kleinen Tabelle zu ersehen ist:

R_1, R_2-phenyl-benzyl-ammonium.

R_1 bezw. R_2 ersetzt durch	Zerfalls-geschwindigkeit
2 Methylgruppen . . .	1
Methyl + Propyl . . .	2
Methyl + Allyl	2
Methyl + *n*-Butyl . . .	2
Methyl + *iso*-Butyl . . .	8
2 Äthylgruppen	5

Die kinetische Untersuchungsmethode gestattet also, die relative Stabilität solcher quartärer Ammoniumsalze messend zu vergleichen, welche in chloroformischer Lösung spontan zerfallen. Es ist gewiß nicht ohne Interesse festzustellen, daß die Beständigkeit der Salzmolekeln in erster Linie durch ungesättigte, d. h. energiereiche, Radikale beeinflußt wird, in zweiter Linie erst durch das zunehmende Gruppengewicht bezw. durch räumliche Faktoren (Verzweigung der Kohlenstoffketten).

Nachdem so festgestellt war, daß quartäre Ammoniumsalze nur dann spontan zerfallen, wenn sie nicht nur einen aromatischen Rest, sondern außerdem noch die Radikale Benzyl oder Allyl enthalten[1]), wandten wir uns der weiteren Aufgabe zu, die Richtung der Spaltung zu bestimmen.

Der starke Geruch[2]) chloroformischer Lösungen benzylhaltiger Ammoniumsalze nach Benzylbromid bezw. -jodid hatte zwar von jeher

[1]) Was hier für Chloroformlösungen nachgewiesen wurde, wird auch für Bromoform gelten, welches dieselbe spaltende Wirkung hat wie Chloroform (vergl. diese Berichte **41**, 1033 [1908]); für die übrigen dissoziierenden Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante, wie Tetrachloräthan, Äthylenbromid, Benzol, Schwefelkohlenstoff usw., muß dieser Nachweis noch erbracht werden.

[2]) Vergl. u. a. E. Wedekind, diese Berichte **35**, 767 [1902].

die Abstoßung dieses Radikals angezeigt, es war aber noch nie bebewiesen worden, daß die Spaltung wirklich nur in dieser einen Richtung verläuft. Die exakte Beantwortung dieser Frage gestaltete sich schwieriger als man glauben sollte, da der Trennung der im Gleichgewicht mit unverändertem Salz stehenden Spaltungsprodukte die Zersetzlichkeit des Halogenbenzyls und die Tendenz zur Wiedervereinigung der Komponenten entgegenstand. Wir mußten uns daher zunächst auf einen verhältnismäßig einfachen Fall beschränken, indem wir das basische Spaltungsprodukt des Diäthyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromids bestimmten.

7.5 g dieses Salzes wurden in 800 ccm Chloroform gelöst und im Thermostaten mehrere Stunden auf 45° gehalten, bis die Titriermethode in einer Probe keine Halogenionen mehr anzeigte. Alsdann wurde einige Zeit Chlorwasserstoffgas eingeleitet und schließlich die ganze Flüssigkeit im Salzsäurestrom unter vermindertem Druck destilliert. Das übergegangene Lösungsmittel roch stark nach Benzylbromid, während im Kolben eine Salzmasse hinterblieb, die nach dem Waschen mit Äther und nach völligem Trocknen im Exsiccator 4.5 g wog (für salzsaures Diäthylanilin berechnen sich 4.4 g).

Da eine Analyse des aus Benzol umkrystallisierten Salzes die Anwesenheit von etwas Hydrobromid anzeigte, so wurden 2.7 g desselben mittels Kalilauge in die freie Base übergeführt (erhalten 1.9 g statt 2.2 g); dieselbe zeigte den Kochpunkt 212° bei 739 mm (Diäthylanilin siedet nach Kahlbaum[1]) bei 212.4° unter 700 mm Druck). Das aus der Base gewonnene Chloroplatinat wurde analysiert:

0.2465 g Sbst.: 0.068 g Pt.

$(C_{10}H_{15}N, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 27.53. Gef. Pt 27.58.

Das basische Spaltungsprodukt war also als Diäthyl-anilin identifiziert; demnach zerfällt das Diäthyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid im Sinne folgender Gleichung:

$$(C_2H_5)_2(C_7H_7)(C_6H_5)N.Br \rightleftharpoons (C_2H_5)_2(C_6H_5)N + C_7H_7Br.$$

Dieses Schema wird sinngemäß auf die Dissoziation sämtlicher Salze der Phenyl-Benzylreihe zu übertragen sein.

Endlich sei noch auf ein eigentümliches Zusammentreffen hingewiesen: die Salze der Phenyl-Benzyl-Reihe, welche dem Dargelegten zufolge relativ leicht zerfallen, sind zugleich diejenigen, welche sich ziemlich leicht in die optisch-aktiven Komponenten zerlegen lassen[2]).

Die optisch-aktiven Formen solcher asymmetrischen Ammoniumsalze, welche Autoracemisation erleiden, müssen an der Hand der

---

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **26**, 607 [1898].

[2]) Vergl. die Zusammenstellung der bisher ausgeführten Aktivierungen von asymmetrischen Ammoniumsalzen bei E. Wedekind und E. Fröhlich, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs. 2. Aufl. Leipzig 1907, S. 29.

hier beschriebenen Methode auf einen event. Zerfall in dem betreffenden Lösungsmittel geprüft werden; läßt sich ein solcher nicht nachweisen, so kann die Autoracemisation ihren Grund nur noch in einer intramolekularen Umlagerung haben. Einstweilen konnten wir feststellen, daß das Methyl-allyl-tetrahydrochinoliniumjodid, dessen aktive Modifikation nach E. und O. Wedekind[1]) in methylalkoholischer Lösung außerordentlich schnell racemisiert wird, in diesem Lösungsmittel nur eine ganz minimale Zersetzung erleidet. (Die Versuche mußten durch Fällung und Wägung des unveränderten Salzes ausgeführt werden, da eine Titration nach Volhard wegen auftretender Färbungen nicht angängig war.) Einen weiteren — ähnlich gearteten — Fall gedenkt der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. F. Ney demnächst zu beschreiben.

Straßburg, im April 1910.

209. W. Manchot: Über die Diazoverbindungen des Triazols.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 25. April 1910.)

Die *C*-Amido-triazol-*C*-carbonsäure[2]), $NH_2.C\begin{matrix}NH.N\\ \|\\ N-C.COOH\end{matrix}$ liefert beim Diazotieren eine der Diazobenzoesäure oder der Diazobenzolsulfosäure ähnliche, feste Diazoverbindung. Ihre Zusammensetzung unterscheidet sich jedoch von einer den letzteren analogen Formel durch einen Mehrgehalt von 1 H_2O; andererseits liefert auch der zugehörige Äthylester eine analoge, feste Diazoverbindung[3]). Die Beständigkeit dieser Verbindungen kann somit nicht von einer inneren Anhydridbildung herrühren, sondern es müssen ihre Schwerlöslichkeit und Beständigkeit im Vergleich zu dem nicht fest erhältlichen Diazo- und *C*-Methyl-diazotriazol nur durch den Eintritt eines großen Radikals, wie es Carboxyl und Carboxäthyl sind, bedingt sein. Den Diazoverbindungen des Triazols kommt hiernach die Formel von Diazohydraten (vergl. unten) zu. Es erschien wünschenswert, den Schluß, daß eine Beziehung zwischen Diazogruppe und Carboxyl

[1]) Diese Berichte **40**, 4450 [1907]; vergl. F. Buckney, Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**, 177 [1907].

[2]) Thiele und Manchot, Ann. d. Chem. **303**, 51 [1898]; Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 818 [1907].

[3]) Manchot und Noll, Ann. d. Chem. **343**, 1 [1905].

hierbei keine Rolle spielt, an ganz carboxylfreiem Material bestätigen zu können. Auf meine Veranlassung hat deshalb Hr. P. Langbein die Diazoverbindung des *C*-Phenyl-*C*-amido-triazols[1]) untersucht und die nachfolgenden Versuche ausgeführt. Hierbei wurde gefunden, daß der Eintritt von Phenyl zu einer Diazoverbindung von gleicher Art führt, wie der von Carboxyl.

C-Phenyl-diazotriazol-hydrat.

Bei der Darstellung wendet man ebenso, wie früher bei der Diazocarbonsäure (vergl. Manchot und Noll, a. a. O.), zweckmäßig einen Überschuß von Nitrit an, um die Bildung von Diazoamidoverbindungen zu vermeiden, und trägt das Nitrit ziemlich rasch ein.

1.6 g Phenylamidotriazol wurden mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure (3 Mol.) und ca. 15 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und die Lösung durch Kältemischung und einige eingeworfene Eisstückchen gekühlt, wobei man durch Rühren dafür sorgt, daß die sich größtenteils wieder abscheidende Substanz fein verteilt bleibt. Hierzu gibt man ziemlich rasch eine konzentrierte Lösung von 1.4 g Natriumnitrit (2 Mol.). Die Lösung, welche meist vorübergehend klar wird, setzt bald einen krystallinischen, gelblichen Niederschlag ab, der mit Eiswasser gewaschen und auf Filtrierpapier getrocknet wird.

Die Analyse wurde durch Zersetzung mit Salzsäure im Kohlensäure-Strom ausgeführt. Hierbei muß ziemlich lange gekocht und der Rückstand mit Naphtholsulfosäure geprüft werden.

0.2930 g Sbst.: 34.6 ccm N (17°, 768 mm). — 0.3625 g Sbst.: 46.5 ccm N (21°, 755 mm).

$C_8H_7N_5O$. Ber. 2N 14.8. Gef. 2N 14.05, 14.80.

Die Verbindung ist ebenso wie der Diazoester explosiver als die Diazocarbonsäure. Feucht ganz harmlos, explodiert sie, wenn völlig trocken, ziemlich heftig beim Erhitzen, beim Reiben zwischen Tontellern oder auf Schlag. Ihre auffallendste Eigenschaft ist, daß sie gleich den beiden genannten Diazoverbindungen aus angesäuertem Jodkalium schon in der Kälte unter Stickstoff-Entwicklung eine große Menge Jod in Freiheit setzt. Trägt man die trockne Substanz in starke Jodwasserstoffsäure ein, so kann sich die Reaktion bis zu Feuererscheinung und ziemlich heftiger Explosion steigern. Man kann daher natürlich nicht, wie dies bei den Amidobenzolen gebräuchlich, bei der Diazotierung das Verschwinden der salpetrigen Säure mittels Jodkalium verfolgen. Hiernach stehen die Diazotriazole der salpetrigen Säure näher als die Diazobenzole; sie geben aber die übrigen

---

[1]) Dargestellt von Prof. Thieles Mitarbeiter Benack, Dissertation, München 1896.

Reaktionen der Nitrite, z. B. die mit Ferrosulfat nicht. Man könnte dem, da $N\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ mit Jodwasserstoff reagiert, NO aber nicht, durch die Hydratformel (Ring)-N_2OH Rechnung tragen. Hantzsch[1]) hält bei den Thiazolen eine Nitrosaminformel für wahrscheinlicher.

Die Diazoverbindungen des Thiazols gleichen den Triazolen in der Eigenschaft, aus Jodwasserstoff Jod frei zu machen. Man kann dies am einwandfreisten an dem festen und frei von Nitriten erhältlichen Diazo-methylthiazol-carbonsäureäthylester erkennen[2]). Die Diazotriazole reagieren nur sehr viel heftiger. Auch hinsichtlich der Kuppelungserscheinungen verhalten sich beide Ringsysteme analog, insofern nach unseren Beobachtungen auch bei den Thiazolen die alkalisch gemachte Diazolösung mit Naphtholdisulfosäure nicht kuppelt, dieses aber auf Zusatz von Säure wieder tut, analog, wie dies Thiele und Manchot bei den Triazolen beobachteten.

Phenyldiazotriazolhydrat ist ein geeignetes Material zur Gewinnung von Derivaten des *C*-Phenyltriazols. Außer dem schon von Benack aus den Diazolösungen isolierten *C*-Hydroxy- und *C*-Chlorphenyltriazol erhielten wir durch Zersetzung mit Bromwasserstoff *C*-Brom-*C*-phenyltriazol, aus welchem durch Herausnehmen des Broms *C*-Phenyltriazol gewonnen wurde. Die Reduktion der Diazoverbindung lieferte *C*-Phenyltriazylhydrazin, welches durch verschiedene Hydrazone charakterisiert wurde.

C-Phenyl-*C*-brom-triazol.

Phenyldiazotriazolhydrat wurde noch feucht in Bromwasserstoff (spez. Gew. 1.7) unter Kühlung auf 0° eingetragen. Die Reaktion ist sehr heftig, und, wenn die Substanz trocken ist, kann es zu Feuererscheinung und Explosion kommen. Wenn die Stickstoffentwicklung nachläßt, wird auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten erfolgt eine reichliche Abscheidung von Krystallen. Eine weitere Portion gewinnt man durch Eindampfen der Mutterlauge. Aus verdünnter Bromwasserstoffsäure krystallisiert, bildet das Produkt derbe, oft verwachsene Prismen. Schmp. 186—188°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißer, verdünnter Bromwasserstoffsäure, in Wasser ziemlich schwer löslich. Silbernitrat gibt einen weißen, voluminösen Niederschlag, löslich in Salpetersäure und Ammoniak. Mit Kupferacetat fällt ein blaugrüner Niederschlag aus.

---

[1]) Diese Berichte **32**, 1710 [1899].

[2]) Wohmann, Ann. d. Chem. **259**, 288 [1890].

0.1464 g Sbst.: 23.8 ccm N (20°, 747 mm). — 0.2108 g Sbst.: 0.1745 g AgBr. — 0.3062 g Sbst.: 0.2576 g AgBr.

$C_8H_6N_3Br$. Ber. N 18.76, Br 35.68.
Gef. » 18.62, » 35.23, 35.80.

Brom wurde durch mehrstündiges Kochen mit Natronlauge nicht abgespalten.

Die Zersetzung mit Jodwasserstoff führte nicht, wie bei der Diazocarbonsäure, glatt zu einem krystallisierten Jodid, sondern zu harzigen, nicht näher untersuchten Produkten.

C-Phenyl-triazol.

Das Bromderivat wird in Wasser suspendiert und mit Natriumamalgam versetzt. Nach einiger Zeit wird angesäuert, mit Benzol ausgeschüttelt und mit Petroläther gefällt. Der Niederschlag erstarrt bald zu fächerförmigen Krystallen, die aus Benzol (Toluol) + Petroläther umkrystallisiert werden. Auch aus Wasser läßt er sich krystallisieren. Man erhält kleine Nadeln, die scharf bei 116° schmelzen. Dieser Schmelzpunkt blieb auch bei häufigem Umkrystallisieren konstant. Young[1]) gibt für das von ihm dargestellte *C*-Phenyltriazol den Schmelzpunkt 119—120° an. Es gelang aber auf keine Weise, den Schmelzpunkt zu dieser Temperatur hinaufzutreiben, um die Identität sicher zu stellen. Auffallend ist es daher, daß der Schmelzpunkt von Youngs Präparat mit dem des 1-*N*-Phenyl-3.4-triazols, $C_6H_5.N<\begin{matrix}CH:N\\CH:N\end{matrix}$, fast genau übereinstimmt (Pellizzari 121°)[2]). Young hat sein Phenyltriazol aus einem durch Oxydation von Benzalsemicarbazid mit Eisenchlorid bei 130° bereiteten *C*-Phenylhydroxytriazol[3]) dargestellt, indem er dieses mit Phosphorpentasulfid 6 Stunden auf 230—250° erhitzte. Das sind aber Bedingungen, unter welchen wohl auch eine Umlagerung durch eine komplizierte Reaktion denkbar ist, da ja bei den Triazolen gerade größere, an Kohlenstoff gebundene Gruppen, wie Carboxyl und selbst Jod[4]), leicht abgespalten werden. Unter den Bedingungen unserer Darstellung (Natriumamalgam in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur) sind derartige Umlagerungen ganz ausgeschlossen, so daß über die Konstitution unseres Produktes als *C*-Phenylverbindung kein Zweifel sein kann. Um sicher zu gehen, daß nicht etwa ein Ditriazol vorliegt, welches übrigens wohl viel höher schmelzen würde[5]), haben wir auch das Molekulargewicht bestimmt.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **87**, 626 [1905]. [2]) Vergl. Beilstein IV (745).
[3]) Journ. Chem. Soc. **77**, 224. [4]) Vergl. Manchot und Noll, a. a. O.
[5]) Vergl. Rinman, diese Berichte **30**, 1193 [1897].

0.1405 g Sbst.: 0.3403 g CO_2, 0.0640 g H_2O. — 0.1138 g Sbst.: 29.0 ccm N (25°, 758 mm).

Mol.-Gew. Sbst.: 0.1148 g, Benzol 17.20 g. Siedepunktserhöhung 0.127°.

$C_8H_7N_3$. Ber. C 66.21, H 4.83, N 28.96, M. 145.
Gef. » 66.06, » 5.06, » 29.11, » 142.

C-Phenyl-triazyl-*C*-hydrazin.

Das noch feuchte Diazotierungsprodukt von 3 g Phenylamidotriazol wird in eine durch Kältemischung gekühlte Lösung von 10 g Zinnchlorür in 6 g konzentrierter Salzsäure und Wasser eingetragen. Jedes einzelne Teilchen färbt sich, wie bei der Diazocarbonsäure, beim Einfallen orange bis rosa, die Färbung verschwindet aber sogleich. Aus der mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Lösung fällt nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen und Zusatz von Alkohol und Äther ein krystallisiertes Chlorhydrat des Hydrazins aus. Es sintert oberhalb 150° und schmilzt bei 198°. Die Analysen weisen auf ein Dichlorhydrat hin, doch fielen die Werte für Chlor etwas zu niedrig aus. Es beruht dies darauf, daß das Hydrazin leicht etwas Salzsäure abspaltet. Durch gleichzeitiges Einleiten von Salzsäure (b) beim Auflösen in Alkohol und Fällen mit Äther konnte diese Abspaltung vermindert werden.

a) 0.1864 g Sbst.: 0.2054 g AgCl. — b) 0.1222 g Sbst.: 0.1364 g AgCl.

$C_8H_9N_5$, 2 HCl. Ber. Cl 28.61. Gef. Cl 27.26, 27.61.

Das Hydrazin wurde ferner durch die folgenden Hydrazone charakterisiert, welche durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Komponenten bereitet und aus ca. 50 % Alkohol umkrystallisiert wurden.

Phenyl-benzal-triazylhydrazin. Prismatische Krystalle. Schmp. 233°.

0.1584 g Sbst.: 37.0 ccm N (24°, 745 mm).

$C_{15}H_{13}N_5$. Ber. N 26.62. Gef. N 26.32.

Phenyl-anisal-triazylhydrazin. Spitze, prismatische Krystalle, oft rosettenförmig verwachsen. Schmp. 195°.

0.1328 g Sbst.: 0.3161 g CO_2, 0.0631 g H_2O. — 0.1242 g Sbst.: 24.9 ccm N (16°, 759 mm).

$C_{16}H_{15}N_5O$. Ber. C 65.53, H 5.12, N 23.89.
Gef. » 64.92, » 5.28, » 23.65.

Phenyl-*o*-oxybenzal-triazylhydrazin. Lange Nadeln. Schmp. 269°.

0.1042 g Sbst.: 22.8 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{15}H_{13}N_5O$. Ber. N 25.09. Gef. N 25.46.

Acetophenon-phenyl-triazylhydrazon. Lange Prismen. Schmp. 255°.

0.1122 g Sbst.: 25.1 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{16}H_{15}N_5$. Ber. N 25.27. Gef. N 25.50.

Im Anschluß an diese Versuche haben wir, veranlaßt durch die Beobachtungen von Manchot und Furlong[1]) über Isomerie bei den Schiffschen Basen, einige Verbindungen von Amidotriazolen mit Aldehyden untersucht. Das Analogon der dort beschriebenen Verbindung (d. h. Salicylaldehyd + amidotriazolcarbonsaures Äthyl) ließ sich wegen seiner Zersetzlichkeit nicht rein erhalten. Vom Amidotriazol sind bereits Salicyl- und Benzalverbindung bekannt. Es wurden deshalb Derivate von Phenyl- und Methyl-amidotriazol dargestellt. Isomerie war nicht aufzufinden. Die von der Theorie geforderten zwei Stereoisomeren treten also bei diesen Analoga der Schiffschen Basen ebensowenig wie bei letzteren allgemein auf.

Piperonyliden-Amido-phenyl-triazol. Aus alkoholischer Lösung der Komponenten. Leicht löslich in Alkohol, krystallisiert aus Benzol in Büscheln kleiner Nadeln. Schmp. 194°.

0.1075 g Sbst.: 18.2 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{16}H_{20}O_2N_4$. Ber. N 19.18. Gef. N 19.40.

Piperonyliden-Amido-methyl-triazol. Krystallisiert aus Alkohol in kleinen Prismen. Schmp. 207°.

0.1222 g Sbst.: 26.3 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{11}H_{10}O_2N_4$. Ber. N 24.35. Gef. N 24.42

---

210. Eug. Grandmougin: Bemerkung zur Einwirkung primärer Amine auf Indigo.

(Eingegangen am 12. April 1910.)

Über diese in Gemeinschaft mit Ed. Dessoulavy ausgeführte Arbeit[2]) erschien vor einiger Zeit im Journ. Soc. Dyers and Col.[3]) ein Referat, in welchem auf eine frühere vorläufige Notiz von Ed. Knecht[4]) verwiesen wird. Diese war uns allerdings bei der Niederschrift entgangen.

Im Anschluß an die Beobachtung von Brylinski, daß beim andauernden Kochen von Indigo mit Anilin Farbstoffverluste eintreten, hatte der genannte Verfasser fein verteilten Indigo mit frisch destilliertem Anilin längere Zeit gekocht, dann filtriert; der Rückstand war dann mit heißem Wasser ausgekocht und hierauf mit starker Salzsäure extrahiert worden, wobei eine braune Lösung entsteht, die mit Natronlauge gefällt wurde. Der erhaltene getrocknete Niederschlag bildet, aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, hellgelbe Krystalle, die gegen 300° schmelzen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol sind und basischen Charakter besitzen.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 3030, 4383 [1909].

[2]) Diese Berichte **42**, 3636 [1909]. [3]) Journ. Soc. Dyers **1909**, 312.

[4]) Journ. Soc. Dyers **1898**, 163.

Analytische Resultate fehlen, und auch sonst ist die Substanz in keinerlei Weise charakterisiert.

Der Autor beabsichtigte zwar, wie aus seiner Mitteilung hervorgeht, die Substanz eingehender zu untersuchen, scheint aber seine ursprüngliche Absicht aufgegeben zu haben.

Da aber durch das betreffende Referat der Anschein erweckt werden könnte, als ob das von uns mit Säuren erhaltene Umlagerungsprodukt des Indigo-dianilides, das wir als ein Chindolinderivat auffassen, über welches wir aber, äußerer Umstände halber, die Untersuchung noch nicht abschließen konnten, mit der von Knecht dargestellten Verbindung identisch ist, möchten wir doch bemerken, daß diese Identität uns bis jetzt in keiner Weise erwiesen erscheint.

Wir betonten in der Einleitung, daß die Einwirkungsprodukte von Anilin auf Indigo, je nach den Reaktionsbedingungen sehr verschieden sein können, und die Einwirkung daher zu ganz verschiedenen Körpern führen kann. Auf alle Fälle glauben wir, die ersten gewesen zu sein, welche die Einwirkung von Anilin auf Indigo in wissenschaftlicher Weise studiert haben, und da der genannte Verfasser seit 12 Jahren nichts mehr verlauten ließ, erscheint unsere Bitte an die Fachgenossen, das erschlossene Gebiet uns noch einige Zeit zu überlassen, wohl nicht unberechtigt.

Malmerspach, April 1910.

211. A. Fock: Zur Unterscheidung und Kenntnis der Isomeriearten.

(Eingegangen am 11. März 1910.)

Auf meine Notiz[1]) »Über Isomerie und Polymorphie« hat H. R. Kruyt[2]) vom thermodynamischen Standpunkte aus — insonderheit auf Grundlage der Phasenlehre — eine neue Einteilung der Isomeriearten gegeben, welche durchaus naturgemäß erscheint. Wenn aber zum Schluß die Behauptung aufgestellt wird, daß seine »Betrachtungen denjenigen Focks gegenüberstehen,« so vermag ich hier nicht allein keinen Widerspruch zu erkennen, sondern glaube auch zeigen zu können, daß man an der Hand der Phasenlehre — zumal in den kritischen Fällen — direkt zu den von mir entwickelten Auffassungen geführt wird.

Da indessen für die Erörterung der damit zusammenhängenden näheren Verhältnisse hier nicht der Ort ist, verweise ich auf meine demnächst in der Zeitschrift für Krystallographie erscheinende Abhandlung.

[1]) Diese Berichte **42**, 4527 [1909]. [2]) Diese Berichte **43**, 540 [1910].

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Sitzung vom 9. Mai 1910.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vizepräsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung vom 30. April d. J.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Pros, Dr. E., Warschau;
Schmidt, Dr. E., Höchst;
Scheitzlin, E., Zürich;
Ludwig, B. A., New York;
Askenasy, Prof. Dr. P., Karlsruhe;
Gandurin, A., Moskau;
Mac Millan, A., Jena;
Tolstopiatoff, Dr. W., St. Petersburg.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.

Nolte, Otto, Gütchenstr. 8, } Halle a. S. (durch D. Vorländer u. K. Tubandt);
Kauffmann, Privatdoz. Dr. Max, }
Novikow, Dr. Wassili, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Leipzig (durch M. Le Blanc und W. Böttger);
Heyl, Dr. George Viktor, Gartenstr. 2—10, Nowawes b. Potsdam (durch E. Sauer und P. Jacobson);
Seidel, Dr. Paul, Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. (durch A. Holt und A. Suckow);
Irvine, Prof. Dr. James C., The University, St. Andrews (durch E. Fischer und P. Jacobson).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

211. Merck, E. Jahresbericht, XIII. Jahrgang, April 1910. Darmstadt.
226. Jahrbuch des Vereins der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland. Band 10. Berlin 1910.

1880. Gmelin Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von C. Friedheim, fortgesetzt von F. Peters. 122—123. Lieferung. Heidelberg 1910.
834. Cameron, A. T. Radiochemistry. London 1910.
835. Ohlmüller, W. und Spitta, O. Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. Berlin 1910.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus.

Der Schriftführer. i. V.: R. Pschorr.

Auszug aus dem

Protokoll der Vorstandssitzung

vom 30. April 1910.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: H. Wichelhaus, O. Diels, E. Fischer, S. Gabriel, J. F. Holtz, C. Liebermann, W. Marckwald, C. A. von Martius, F. Mylius, W. Nernst, R. Pschorr, sowie der Generalsekretär Hr. P. Jacobson.

41. Der Vorstand kooptiert Hrn. H. Biltz (Kiel) als auswärtiges Ausschußmitglied für den Rest des Jahres 1910 und das Jahr 1911 an Stelle des verstorbenen Hrn. R. Abegg (Breslau).

42. Der Vorstand delegiert in die von der außerordentlichen Generalversammlung am 4. März eingesetzte Kommission Hrn. R. Pschorr (Berlin) an Stelle des verstorbenen Hrn. R. Abegg (Breslau) (vergl. Ber. **43**, 762 [1910]).

45. Die vom Vorstande am 19. Februar d. J. erwählte Kommission für Finanzfragen[1]) hat am 12. März d. J. eine Sitzung abgehalten, an welche sich dann weitere Arbeiten über den Kassenabschluß für 1909 und den Etat für 1910 angeschlossen haben. Hierüber liegt ein Bericht vor, welcher den Vorstandsmitgliedern sowohl, wie auch den Mitgliedern der von der außerordentlichen Generalversammlung eingesetzten Kommission bereits zugestellt ist.

In dem Bericht wird dargelegt, daß der Verlust des Jahres 1909 bei Berücksichtigung kaufmännischer Grundsätze sich auf rund 19000 Mk. beläuft. Sodann wird ein Etat für 1910 vorgelegt, welcher ein Defizit von rund 10000 Mk. ergibt.

Die Kommission empfiehlt, für die Zukunft die Buchführung in dem Sinne zu verändern oder auszugestalten, daß für jede einzelne

---

[1]) Vergl. diese Berichte **43**, 613—614 [1910].

Unternehmung der Gesellschaft das finanzielle Ergebnis klar zum Ausdruck kommt. Der Vorstand stimmt diesem Wunsche zu.

48. Der Vorstand überträgt die Funktion eines stellvertretenden Redakteurs der »Berichte« dem bisherigen Hilfsarbeiter der Redaktion, Hrn. Prof. Dr. F. Sachs.

Auszug aus 52. Auf Antrag des Hrn. W. Nernst beschließt der Vorstand, daß die besonderen Sitzungen, in welchen die zusammenfassenden Vorträge gehalten werden, zukünftig schon um 7 Uhr abends beginnen sollen.

Auszug aus 53. Der Generalsekretär berichtet, daß der für die Umsatzsteuer (vergl. Ber. **43**, 620 [1910]) im Jahre 1909 gezahlte Betrag von 5670 Mk. seitens der Stadt Berlin am 18. März 1910 zurückerstattet ist.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus.

Der Schriftführer: F. Mylius.

---

212. A. W. van der Haar: Untersuchungen über Pflanzen-Peroxydasen.

I. Eine neue Methode der Peroxydasen-Gewinnung.

(Eingeg. am 15. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. G. Lockemann.)

Obwohl meine Untersuchungen über die An- oder Abwesenheit von Mangan in Peroxydasen noch nicht abgeschlossen sind, erscheint es mir nötig, einen Teil derselben hier wiederzugeben, nachdem A. Bach und Tscherniak im Jahre 1908[1]) einen Artikel mit dem Titel »Zur Reinigung der Peroxydase« und vor kurzem A. Bach[2]) einen Aufsatz über »Mangan- und eisenfreie Oxydasen« veröffentlicht haben. In der letzten Arbeit schließt Bach in derselben Weise auf völlige Mangan-Freiheit der Oxydasen, wie er es in der ersten bei den Peroxydasen getan hatte.

Bei der genauen Durchsicht beider Artikel fällt besonders ein sehr wichtiger Punkt auf, daß Bach nirgends Angaben über die physiologische und allgemein chemische Reinheit seiner Oxydasen macht und nirgends die Reaktionen und Methoden angibt, mit welchen er die Abwesenheit von Mangan in der Asche konstatiert hatte.

---

[1]) Diese Berichte **41**, 2345 [1908]. [2]) Diese Berichte **43**, 364 [1910].

Die unten von mir mitgeteilte Reinigungsmethode geht weiter als die Bachsche, da es mir gelang, alle koagulierbaren Eiweißstoffe zu entfernen (ein sehr wichtiger Punkt); doch konnte ich die Hedera-Peroxydase nicht bis auf weniger als $^1/_{1000}$ Milligramm vom Mangan befreien. Es kommt darauf an, was man »völlig manganfrei« nennt. Wie Bach dies auffaßt, wird nirgends angegeben. Es geht mit dem »völlig manganfrei« wie mit dem »völlig arsenikfrei«. Ob ein Stoff für arsenikfrei gehalten wird oder nicht, hängt ganz von der Methode, nach welcher man arbeitet, von der Reinheit und der Substanzmenge ab. Oft findet man einen Stoff arsenikfrei, in dem nach schärferen Methoden doch Arsenik nachzuweisen ist. Bei Stoffen wie Fermenten, wo es noch garnicht möglich ist, den Grad der »chemischen Reinheit« festzustellen, ist es eine Hauptbedingung, anzugeben: in so und so viel Substanz von der angegebenen Reinheit fand ich nach folgender Arbeitsmethode kein oder so und so viel Mangan. So lange Bach seine Peroxydasen und Oxydasen sowie seine Arbeitsmethode nicht näher beschreibt, ist dem »völlig manganfrei« nicht der große Wert beizulegen, wie es Bach tut.

Ich benutzte stets den Mennige-Salpetersäure-Versuch, nach welchem noch $^1/_{1000}$ Milligramm Manganoxyd unter allen notwendigen Vorsichtsmaßregeln (Chlor-Freiheit usw.) in 1 ccm Flüssigkeit nachgewiesen werden kann.

Die Reinigungsmethode, welche Bach (l. c.) gebrauchte, ist die fraktionierte Fällung mittels Alkohols, nachherige Dialyse und Fällung mittels basischen Bleiacetats. Ich habe u. a. bei Kartoffel-Peroxydase beobachtet, daß nach dieser Reinigung ein großer Teil der koagulierbaren Eiweißstoffe noch nicht entfernt war. Da Bachs Reinigung nicht weiter geht als bis zur Anwendung von basischem Bleiacetat, muß in manchen Fällen seine Peroxydase mit fremden Eiweißstoffen gemischt sein, weil diese durch Alkohol-Fraktionierung und Dialyse nicht von der Peroxydase geschieden werden können.

In derselben Weise wie für Peroxydasen erklärt Bach in der zweiten Arbeit (1910) (l. c.) seine Pilz-Oxydase für »völlig manganfrei«. Er findet in 0.907 g Lactarius-Oxydase 8.01 % Asche, in welcher kein Mangan nachgewiesen werden konnte. Bach gibt nichts über die physiologische Reinheit der Peroxydasen an, da Katalasen stets mit Oxydasen und in Pilzen mit Tyrosinase gemischt vorkommen und eine Trennung noch nicht möglich ist. Dabei spricht Bach garnicht von der Ab- oder Anwesenheit der sehr oft als Begleitstoffe auftretenden anderen Fermente, wie Emulsin, Invertase, Amylase usw., ohne von den möglicherweise anwesenden Eiweißstoffen zu reden. Wir können also getrost die Frage stellen, wieviel von den 0.987 g Oxydase ist nun wirklich Oxydase?

Aus meinen Untersuchungen wird sich ergeben, daß es sehr schwierig ist, eine Peroxydase »völlig manganfrei« zu erhalten, und es ist mir nicht gelungen, eine solche unter die Hände zu bekommen. Es ist öfters vorgekommen, daß ich Peroxydasen aus verschiedenen Pflanzen für »völlig manganfrei« erklärte. Bei schärferer Reinigung usw. konnte ich dann noch eine Spur Mangan, ev. nur $^1/_{1000}$ mg, finden. Es ist leicht möglich, und ich bin sehr geneigt, dies anzunehmen, daß Bach mit seiner Behauptung Recht hat, daß Mangan nicht zum Peroxydase-Molekül gehört, aber einigermaßen sichergestellt hat er es meines Erachtens keinenfalls.

Als Versuchsobjekt wählte ich zunächst die Knollen von Solanum tuberosum, von welchen ich zu jeder Zeit große Quantitäten bekommen konnte. Für die Verarbeitung benutzte ich folgende Methode, die nur die Alkohol-Fällung mit der Bachschen gemeinsam hat.

Der Saft aus 25 kg Kartoffeln wurde durch Auspressen gewonnen. Durch fraktionierte Alkohol-Fällung konnte ich schon eine gewisse Reinigung herbeiführen; es ist aber notwendig, den Alkohol-Gehalt langsam zu steigern. Wurde nämlich dem Saft zunächst ein gleiches Volumen Alkohol von 96 % beigemischt, so entstand ein dunkel gefärbter Niederschlag. Fügte ich dann zu der Flüssigkeit wieder soviel starken Alkohol, daß der Gehalt ± 60 % betrug, so wurde der Niederschlag vermehrt. Die starke, dunkelgefärbte Fällung wurde gesammelt. Nach dem Auswaschen gab sie keine Peroxydase-Reaktion, das Filtrat dagegen stark. Ich empfand dieselben Vorteile von dieser Fraktionierung wie Bach (l. c.). Wurde nun die nur gelb gefärbte Flüssigkeit mit soviel Alkohol versetzt, daß ihr Gehalt 80 % betrug, so schlug sich die unreine Peroxydase völlig als ein grau gefärbter Stoff nieder. Die erhaltene Peroxydase wurde in chloroformhaltigem Wasser gelöst; in dieser Lösung entstand nach einem Tage ein Niederschlag, der keine Peroxydase-Reaktion gab und entfernt wurde. Nun wurde die Lösung während einer Woche gegen 25 l alle 24 Stunden erneuertes Wasser dialysiert.

Die Peroxydase war durch die Reinigung so widerstandsfähig geworden, daß sie von sehr verdünnter Essigsäure nicht verändert wurde. Nachdem einige Tropfen verdünnter Essigsäure bis zu schwach saurer Reaktion zugegeben waren, entstand in einem Tage ein reichlicher Niederschlag, der, abfiltriert und ausgewaschen, keine Peroxydase enthielt. Das Filtrat, das nur noch gelblich gefärbt war, gab eine starke Reaktion. Nun wurde weiter dialysiert und das umgebende Wasser alle 24 Stunden, und 12-mal erneuert; die letzten 6 Male wurde destilliertes Wasser verwendet. Nach Beendigung der Dialyse war die Peroxydase-Reaktion stark.

In dieser Lösung entstand mit basischem Bleiacetat keine Trübung; die Bach-Tscherniaksche Reinigungsmethode konnte mich also nicht weiter zum Ziele führen.

Dennoch war in der Lösung viel koagulierbares Eiweiß zugegen.

Die Peroxydase war so resistent geworden, daß ich die Eiweißstoffe vorsichtig bei 90° koagulieren konnte, ohne daß die Peroxydase ihre Wirkung verlor.

Ich wiederholte die kurze Erwärmung so oft, als sich noch Eiweißstoffe niederschlugen. Dann waren auch alle koagulierbaren Eiweißstoffe entfernt, denn beim Kochen der Lösung entstand nicht die geringste Trübung. Kartoffel-Peroxydase wird also bei 80° nicht unwirksam, wie allgemein für Enzyme angegeben wird; sie wird nur unwirksam durch Mitreißen bei Fällungen.

Auch Mineralsäuren gegenüber ist die reine Peroxydase nicht mehr so empfindlich wie die unreine.

2 ccm der Peroxydase-Lösung blieben noch nach Zugabe von 1 Tropfen $^1/_4$-prozentiger Salzsäure aktiv, 3 ccm der Lösung, gemischt mit 1 Tropfen 6-prozentiger Salzsäure wirkten noch gerade bläuend auf Guajac-Harz ein.

Die erhaltene Peroxydase gab, wenn auch schwach, noch Eiweiß-Reaktionen, u. a. Millons und die Xanthoprotein-Reaktion.

Jedenfalls gehört die Kartoffel-Peroxydase nicht zu den koagulierbaren Eiweißstoffen.

Die übrig gebliebenen 1.2 g Peroxydase gaben bei der Verbrennung 27 mg Asche = 2.2 %. Diese Asche wurde unter allen Vorsichtsmaßregeln auf Mangan mit der Mennige-Salpetersäure-Reaktion untersucht: $^1/_{250}$ mg = 0.0003 % der Peroxydase oder 0.015 % der Asche.

Später will ich versuchen, ob dieser minimale Rest Mangan nicht verkleinert werden oder sogar ganz entfernt werden kann, ohne daß die Peroxydase ihre Wirkung einbüßt.

Da ich bis jetzt also noch nicht sicher nachweisen konnte, ob die Spur Mangan für die oxydative Wirkung entbehrlich ist oder nicht, hielt ich es für besser, Schritt für Schritt zu Werke zu gehen und zunächst zu versuchen, durch quantitative Versuche festzustellen, daß die oxydierende Kraft gar nicht parallel mit der Manganmenge verläuft, was mir an der Hand meiner Reinigungsmethode auch gelang.

Aufs neue wurde aus 25 kg Kartoffeln die Peroxydase gewonnen, und bei jedem Reinigungsfortschritt wurde die Wirkung auf Pyrogallol quantitativ studiert; zu gleicher Zeit wurde eine Aschenbestimmung gemacht und in der Asche wie oben das Mangan quantitativ bestimmt.

Die Bestimmung der oxydierenden Wirkung geschah wie folgt:

25 ccm der Peroxydase-Lösung wurden während 24 Stdn. mit einer Lösung von 1 g Pyrogallol in 5 ccm Wasser und 10 ccm einer neutralen einprozentigen Wasserstoffsuperoxyd-Lösung gemischt, und gleich-

zeitig mit einem blinden Versuch (dieser gab stets nur Dunkelfärbung) beiseite gestellt. Die abgeschiedene Menge Purpurogallin wurde auf tariertem Filter gesammelt, stets mit derselben Quantität Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Zu gleicher Zeit wurden 10 ccm der Peroxydase-Lösung zur Trockne verdampft; ich konnte so feststellen, wieviel Peroxydase in den verbrauchten 25 ccm Lösung enthalten war. Der Trockenrückstand wurde eingeäschert und in der Asche der Mangan-Gehalt bestimmt.

Für jedes Stadium der Reinigung konnte ich also den Zusammenhang zwischen oxydierender Kraft und Mangangehalt aufzeichnen, wie aus Figur I ersichtlich ist.

Von A aus wurde auf der Abszisse die Menge Mn O (in 0.001 mg) aufgetragen, welche in 1 g aschefreier Peroxydase bei Anfang der Dialyse enthalten sein würde ($A a''' = 0.001$ mg Mn O). Auf diese Weise wurde Punkt a' aufgefunden. Auf der Ordinate in a' wurde dann die Quantität Purpurogallin aufgezeichnet, welche 1 g aschefreie Peroxydase beim Anfang der Dialyse geben würde ($a' a'' = 100$ mg Purpurogallin). So wurde Punkt A' gefunden.

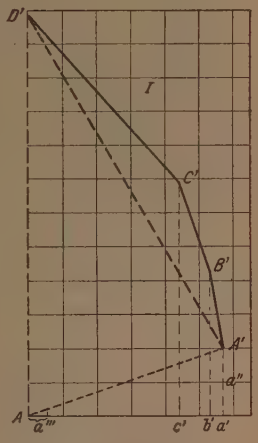


Fig. I.

Während der Dialyse wurden jeden Tag die oben stehenden Bestimmungen gemacht und auf diese Weise $b'c'$ und die Punkte $B'C'$ ermittelt, bis bei Punkt D' die Quantität Mn O in den untersuchten 10 ccm Flüssigkeit unter $^1/_{1000}$ mg, oder bis nahezu auf Null (Punkt A) gesunken war. Wenn also ein direkter Zusammenhang zwischen der oxydierenden Kraft und dem Mangangehalt der Peroxydase im Sinne der Bertrandschen Theorie bestände, würde die oxydierende Kraft in D' (Mangan-Gehalt < 0.001 mg) nahezu Null sein, und Punkt D' würde mit A zusammenfallen. Die oxydierende Kraft war aber in D am größten.

Die Fig. I und die weiter zu beschreibenden Diagramme deuten auch gar nichts anderes an, haben also keinen absoluten, sondern nur relativen Wert.

Fig. II illustriert nun den ganzen Reinigungsprozeß; A', B', C', D' entspricht denselben Punkten wie in Fig. I (a', b', usw. = 2 Dialysiertage.)

Bei D' geht das Diagramm II weiter, wo Diagramm I aufhört. Bei Punkt D' findet eine Eiweiß-Präzipitation statt. Bei L' wird Essigsäure zugegeben. Bei Punkt M' findet die Koagulation aller koagulierbaren Eiweißstoffe statt, und nach Erwärmung wurde Punkt N' erhalten. Punkt A' ist also der Anfangspunkt bei unreiner Peroxydase, Punkt N' entspricht dem gereinigten Ferment. Aus dem Verlauf der Linien $A'N'$ und $A'n'$ ersehen wir, daß das Reinigungsverfahren praktisch gute Resultate gibt, und daß kein direkter Zusammenhang zwischen oxydierender Wirkung und Mangangehalt besteht.

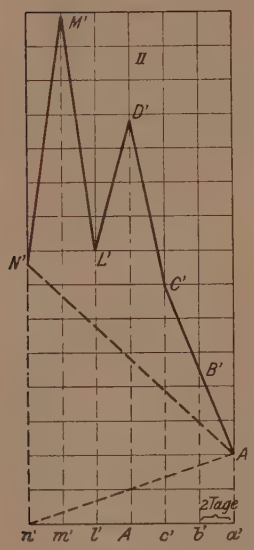


Fig. II.

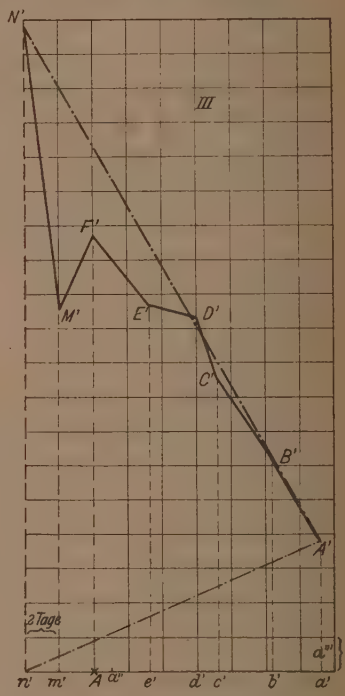


Fig. III.

Analoge Resultate erhielt ich mit der Peroxydase aus den Blättern von Hedera helix. Hier gelang es mir, mit basischem Bleiacetat nach Bach und Tscherniak eine Reinigung herbeizuführen. Die Methode hat hier gute Dienste geleistet.

Auch die Hedera-Peroxydase gehört nicht zu den koagulierbaren Eiweißstoffen.

Aus Fig. III ist alles ersichtlich. Man vergleiche wieder den Verlauf von $A'N'$ und $A'n'$. ($A\,a'' = {}^1/_{1000}$ mg MnO und $An' = 4$ Dialysiertage.) Bei Punkt F' fängt die Dialyse mit Essigsäure an, bei Punkt M' die Reinigung mittels basischen Bleiacetats.

Utrecht (Holland).

---

213. A. W. van der Haar: Untersuchungen über Pflanzen-Peroxydasen.

II. Die Hedera-Peroxydase, ein Glucoproteid.

(Eingeg. am 15. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. G. Lockemann.)

Bei einer frischen Aufarbeitung nach der in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Methode wurde die Peroxydase aus 21 kg frischen Blättern von Hedera helix erhalten.

Im Anfang der Dialyse der Roh-Peroxydase ließen 25 ccm der erhaltenen 800 ccm Flüssigkeit 827.5 mg Peroxydase zurück, mit einem Aschengehalt von 37.9 %. 827.5 mg Peroxydase = 515 mg aschefreie Substanz gaben nach der in der vorigen Mitteilung angegebenen Methode 202 mg Purpurogallin, also 100 mg gaben 39 mg. Nach Entfernung des koagulierbaren Eiweißes wurde während 7 Tagen dialysiert. Der Aschegehalt sank dabei auf 6.66 %.

Die Peroxydase-Lösung wurde mittels basischen Bleiacetats gereinigt und das fast farblose Filtrat lange in fließendem Wasser dialysiert. Die Lösung hatte dann folgende Eigenschaften:

1. Die daraus abgeschiedene Peroxydase hatte einen Aschengehalt von fast 2 %.
2. 100 mg derselben gaben 107 mg Purpurogallin.
3. Beim Kochen der Lösung entstand keine Trübung.
4. Beim Sättigen der Lösung mit Ammoniumsulfat entstand auch in der Wärme keine Trübung.
5. Von den übrigen Enzymen waren Amylase, proteolytische Fermente, Reduktase und Emulsin nicht anwesend.
6. In der Lösung war viel Peroxydase anwesend, neben wenig Katalase und sehr wenig Invertase (zweifelhaft).
7. Mit Sublimat entstand keine Trübung.
8. Mit Essigsäure und Ferrocyankalium eine schwache Trübung.
9. Millons und die Xanthoprotein-Reaktion fielen positiv aus, ebenso die Biuret-Reaktion (blauviolett).
10. Die reine Peroxydase-Lösung ist Säuren gegenüber weniger empfindlich als die unreine: 5 ccm der Lösung mit 1 Tropfen 3-pro-

zentiger Salzsäure bläute Guajac-Harz-Lösung: 5 ccm mit 1 Tropfen 6-prozentiger Salzsäure bläute nicht mehr.

11. Die Peroxydase ist Blausäure gegenüber wenig empfindlich: 25 ccm der Peroxydase-Lösung (=65 mg Peroxydase) mit 1 g Pyrogallol, 5 ccm Wasser, 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd (1-proz.) und 10 ccm Blausäure-Lösung (1 g Blausäure auf 1½ Million ccm Wasser) gab 69 mg Purpurogallin, also 100 mg gaben 106 mg, ohne Blausäure 107 mg.

12. Gegen Schwefelwasserstoff ist die reine Peroxydase-Lösung weniger empfindlich wie die unreine Oxydase, aber empfindlicher als gegen Blausäure. 65 mg Peroxydase, wie oben mit 5 Tropfen gesättigter Schwefelwasserstoff-Lösung behandelt, gaben nur 37 mg Purpurogallin. Also 100 mg gaben 57 mg statt 107 ohne Schwefelwasserstoff. 5 ccm der Peroxydase-Lösung (13 mg) mit 5 Tropfen gesättigter Schwefelwasserstoff-Lösung und 1 Teil 3-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd bläute Guajac-Harz-Lösung nicht; auch nicht mit 1 Tropfen der Schwefelwasserstoff-Lösung.

13. Gegen Sublimat ist die Peroxydase wenig empfindlich. 5 ccm der Peroxydase-Lösung mit 1 Tropfen Quecksilberchlorid (1:20) bläut Guajac-Harz-Lösung stark; auch mit 3 Tropfen (1:20) noch gute Blaufärbung, aber schwächer.

14. Die Peroxydase enthält organisch gebundenen Stickstoff und Schwefel.

15. Die Peroxydase ist phosphorfrei.

16. Wird die Peroxydase-Lösung während einiger Zeit mit 3-proz. Salzsäure gekocht, so gewinnt sie Fehlingsche Lösung stark reduzierende Eigenschaften.

Aus dem abgespaltenen Kohlehydrat konnte nach E. Fischers Methode ein Osazon gewonnen werden, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 165° schmolz. Die Quantität war zu gering, um weiter umkrystallisiert zu werden. Ob hier Glucosamin, das bei Spaltung von Glucoproteiden gefunden wird, vorlag, oder Galaktosamin oder ein ähnliches Amin, konnte also nicht entschieden werden.

Es möge der Hinweis genügen, daß eine Peroxydase vorkommt, deren Eigenschaften sehr beträchtlich von denen abweichen, welche bis jetzt für Enzyme angegeben wurden.

Bei der zusammenfassenden Betrachtung aller unter Nr. 1—16 angegebenen Eigenschaften, besonders der Nicht-Koagulierbarkeit und Nicht-Aussalzbarkeit, des Fehlens des Phosphors und des Abspaltens eines reduzierenden Kohlehydrats bei Einwirkung von Säuren, ist es klar, daß hier aller Wahrscheinlichkeit nach ein Glucoproteid vorliegt. In

[illegible] Falle ist hier eine Abscheidung [illegible], welche nach [illegible] Setzen der [illegible] Phenol- und Tri-Derivaten der möglichen Bestimmung von Äquivalenzen [illegible] Substituenten [illegible] bei [illegible] Kristallisation eine [illegible] Substituenten-Gruppe bei der [illegible] eine Rolle spielen kann.

[illegible] der [illegible] Perhydrate konnte [illegible] der Bestimmung 30 mg Base, wenn [illegible] und Magnesiumsulfat [illegible] der Perhydrate und [illegible] der Base.

Die 30 mg [illegible] Perhydrate, [illegible] Hilfe [illegible] von Eisen-Salz, [illegible] 30 mg Base, [illegible] von [illegible] der Perhydrate [illegible] der Base. Bei der [illegible] Perhydrate aus Kumolen [illegible] von Einwirkung von Wasserstoffe ein [illegible] reduzierendes Kohlenstoffe [illegible] verten, [illegible] der [illegible] kein so [illegible] Figur wie [illegible] bei der [illegible] Perhydrate [illegible] etwas Pseudo [illegible] und [illegible] eintrat. Die Perhydrate war [illegible] nicht [illegible] genug.

Göttingen (Deutschland).

---

314. Amé Pictet und G. H. Kramers: Über Papaverin und Kryptopin.

[illegible] am 18. April [illegible] eingeg. [illegible] Sitz. von Hrn. [illegible]

A. Wenk[1], der das Papaverin [illegible] als charakteristische Reaktion dieses Alkaloids die [illegible] Färbung an, die es mit kalter, konzentrierter Salpetersäure [illegible]. Später zeigte O. Hesse[2], daß diese Farbreaktion den Papaverin [illegible], sondern einer Verunreinigung zuzuschreiben sei, und daß die reinste Base [illegible] in der Kälte in konzentrierter Salpetersäure [illegible] farblos [illegible]. Hesse[2] [illegible], die [illegible] Substanz zu [illegible], und konnte aus dem Rohpapaverin eine [illegible] eines [illegible] Alkaloids, der Formel $C_{19}H_{21}NO_4$, [illegible]. Die [illegible] Papaverinsalz [illegible] und [illegible] Reaktion [illegible] sicherer Weise gab.

Die [illegible] Färbung mit Salpetersäure [illegible], [illegible] die einzige Farbreaktion, die dem Papaverin zugeschrieben wurde, [illegible]

---

1) Ann. d. Chem. [illegible], [illegible] (1864).
2) Ann. d. Chem. 144, [illegible] (1870); diese Berichte 4, [illegible] (1871).
3) Journ. f. prakt. Chem. (2) 68, [illegible] (1904).

Es findet sich vielmehr in der älteren und neueren chemischen und toxikologischen Literatur eine ganze Reihe von Angaben, nach welchen diese Base mit den meisten sogen. Alkaloid-Reagenzien charakteristische Färbungen geben soll, die für ihre Auffindung vorteilhaft gebraucht werden können.

Nun gibt synthetisches Papaverin alle diese Reaktionen nicht. Dies ließ uns vermuten, daß dieselben ebenfalls durch Verunreinigungen des käuflichen Produkts bedingt sein müßten. Es schien uns interessant, der Sache etwas näher zu treten. Zu diesem Zwecke wurde Papaverin von 4 verschiedenen ersten Firmen (nämlich von zwei deutschen, einer französischen und einer englischen) bezogen. Wir fanden, daß alle diese Proben die Mercksche Färbung in mehr oder weniger ausgesprochener Weise gaben, sowie die meisten anderen oben erwähnten Reaktionen, letztere jedoch mit gewissen Unterschieden, was darauf hinzuweisen scheint, daß die Verunreinigungen bei den verschiedenen Handelsprodukten nicht überall dieselben sind.

Von den vier Proben haben wir vorläufig nur die eine (aus einer der deutschen Firmen stammend) genauer untersucht. Dieselbe schmolz scharf bei 147° und zeigte sonst alle Merkmale, die für das reine Papaverin aufgezeichnet worden sind, nur gab sie mit allen gebräuchlichen Alkaloid-Reagenzien prächtige Färbungen (siehe die weiter unten stehende Tabelle).

Nun unterzogen wir dieses Handelspapaverin einer sorgfältigen Reinigung, wobei gleichzeitig auf die Isolierung und Reindarstellung der Nebenalkaloide geachtet wurde. Die Trennung gelang mit Leichtigkeit, und wir konnten aus der untersuchten Probe nicht weniger als 4 % einer anderen Base abscheiden.

Diese Trennung kann mit Hilfe verschiedener Salze (Pikrat, Bichromat, Nitrit) geschehen. Am geeignetsten erwies sich aber das saure Oxalat, welches Hesse ebenfalls zur Abscheidung des Papaveramins benutzt hatte. 100 g käufliches Papaverin werden mit 250 ccm 95-prozentigen Alkohols bis zur vollständigen Auflösung erwärmt und dann eine konzentrierte wäßrige Lösung von 37 g krystallisierter Oxalsäure zugegeben. Beim Erkalten erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einer Masse kleiner, sternförmig gruppierter Nadeln des sauren oxalsauren Papaverins, $C_{20}H_{21}NO_4, H_2C_2O_4$. Dieselben werden abfiltriert; sie zeigen häufig noch eine schwache Färbung mit Schwefelsäure, in welchem Falle man sie ein- oder zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das Salz ist dann absolut rein und löst sich in Schwefelsäure vollkommen farblos. Es schmilzt bei 196° unter Aufschäumen; in kochendem Alkohol löst es sich schwer, etwas besser in heißem Wasser, sehr wenig in der Kälte in beiden Lösungsmitteln.

Das aus der warmen, wäßrigen Lösung des Oxalats durch Natronlauge abgeschiedene, reine Papaverin gibt nun mit den meisten Alkaloid-Reagenzien keine Färbung mehr und verhält sich auch in dieser Beziehung dem synthetischen Papaverin vollkommen gleich.

Um das Nebenalkaloid des Papaverins zu gewinnen, haben wir die bei der Krystallisation des Oxalats erhaltenen alkoholischen Mutterlaugen zur Trockne eingedampft, den Rückstand in möglichst wenig heißem Wasser wieder aufgenommen und die warme Lösung mit Natronlauge im Überschuß versetzt. Der dabei entstehende, voluminöse Niederschlag wird abfiltriert und auf dem Wasserbade getrocknet. Er enthält das gesuchte Alkaloid neben wechselnden Mengen von Papaverin und Natriumoxalat. Das Gemisch wird abgewogen und mit dem doppelten Gewicht Alkohol gekocht, einer Quantität, die reichlich genügen würde, die ganze Substanz zu lösen, wenn sie nur aus Papaverin bestände. Man bemerkt aber, daß nur ein Teil in Lösung geht. Es wird warm filtriert und das Ungelöste mit Chloroform gewaschen. Dabei wird das Alkaloid gelöst, während das Natriumoxalat auf dem Filter zurückbleibt. Durch Abdampfen des Chloroforms wird schließlich das Alkaloid in fast reinem Zustande gewonnen.

Dasselbe zeigte bloß in einem einzigen Punkte Ähnlichkeit mit Hesses Papaveramin, nämlich in der intensiv blauvioletten Färbung, die es mit kalter konzentrierter Schwefelsäure gab; sonst waren seine Zusammensetzung, sowie seine Eigenschaften (Schmelzpunkt des Papaveramins 128—129°, unserer Base 218°) völlig davon verschieden. Dagegen ließ sein ganzes Verhalten eine große Übereinstimmung mit einem anderen, schon bekannten Opium-Alkaloid, dem Kryptopin, erkennen, und in der Tat zeigte der Vergleich mit einer von E. Merck bezogenen Probe Kryptopin, daß vollkommene Identität vorlag. In der von uns untersuchten Probe ist also das Kryptopin der einzige Begleiter des Papaverins und bedingt allein die verschiedenen Farbenreaktionen, die das käufliche Produkt zeigt (siehe die Tabelle).

Da wir nach Bearbeitung von ca. 800 g Handelspapaverin ungefähr 30 g reines Kryptopin in Händen hatten, haben wir die Gelegenheit benutzt, um zur Kenntnis dieses seltenen Opium-Alkaloids einiges Neue beizutragen und teilen im Folgenden die ersten Resultate unserer Untersuchung mit.

Kryptopin.

Das Kryptopin wurde 1867 von T. und H. Smith[1]) entdeckt und besonders von O. Hesse[2]) untersucht. Letzterer erteilte ihm die

[1]) Pharm. Journal [2] 8, 595, 716 [1867].
[2]) Ann. d. Chem. Suppl. 8, 299 [1872].

Formel $C_{21}H_{23}NO_5$ und lieferte die hauptsächlichsten Daten, die wir heute über seine physikalischen Eigenschaften besitzen. Diese Daten können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

Kryptopin krystallisiert aus kochendem Alkohol, Benzol oder Petroleumäther in sechsseitigen Prismen oder Tafeln. Sein Schmelzpunkt liegt nach T. und H. Smith bei 203°, nach Kauder[1]) bei 213°, nach Hesse bei 217° unter Braunfärbung. Es ist in Wasser und Alkalien unlöslich, in Äther, Benzol und Ligroin nahezu unlöslich. In Alkohol löst es sich in der Kälte sehr schwer, in der Wärme etwas leichter. Nur von Chloroform wird es leicht aufgenommen. Kryptopin ist optisch-inaktiv und zeigt in alkoholischer Lösung eine stark alkalische Reaktion. Mit Schwefelsäure, die eine Spur Eisenchlorid enthält, gibt es in der Kälte eine violette Färbung, die beim Erwärmen (gegen 150°) schmutzig grün wird. Hesse hat einige Salze dargestellt, aber wenig untersucht.

Nach unseren Beobachtungen ist diesen Angaben Folgendes beizufügen:

1 Teil Kryptopin löst sich in ca. 80 Teilen 95-prozentigen Alkohols bei Siedehitze und in 455 Teilen bei 15°. Dieses Lösungsmittel eignet sich gut zum Umkrystallisieren der Base, die man so in kleinen, kurzen, durchsichtigen Prismen erhält. Aus kochendem Amylalkohol krystallisiert sie ebenfalls schön. Sie löst sich ziemlich leicht in Pyridin; versetzt man die Lösung mit kaltem Wasser, so scheidet sich die Base langsam in schönen, abgeplatteten, einzelnen Prismen aus. Das Kryptopin löst sich leicht in Eisessig und wird daraus durch Wasser nicht gefällt; setzt man Ammoniak zu, so fällt das Alkaloid in Form sternförmig gruppierter, prismatischer Nadeln nieder.

Der Schmelzpunkt der auf diese verschiedenen Weisen erhaltenen Krystalle ist scharf und konstant 218° (unkorr.). Reines Kryptopin wird beim Schmelzen nicht braun. In alkoholischer Lösung zeigt es gegen Lackmus eine nur schwach alkalische Reaktion.

Unsere Analysen bestätigen die von Hesse aufgestellte Formel $C_{21}H_{23}NO_5$.

0.1842 g Sbst.: 0.4608 g CO_2, 0.1026 g H_2O. — 0.1584 g Sbst.: 0.3944 g CO_2, 0.0822 g H_2O. — 0.2545 g Sbst.: 0.6387 g CO_2, 0.1420 g H_2O. — 0.2630 g Sbst.: 10.0 ccm N (20°, 731 mm).

$C_{21}H_{23}NO_5$.	Ber. C 68.29,	H 6.23,	N 3.80.
	Gef. » 68.23, 67.91, 68.44,	» 6.19, 6.19, 6.20,	» 4.16.

Wir haben folgende Salze des Kryptopins dargestellt:

---

[1]) Pharm. Journal [3] 18, 250 [1887].

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht, in Salzsäure aber schwer löslich. Im Gegensatz zu der Angabe von Hesse haben wir gefunden, daß es sich in Chloroform ziemlich leicht löst.

Das Bichromat bildet feine, gelbe Prismen, die in Wasser leicht löslich sind (nach Hesse wenig löslich).

Das Pikrat wird erhalten durch Lösen der Base in einer warmen, alkoholischen Pikrinsäurelösung. Beim Erkalten scheiden sich lange, haarfeine Nadeln ab, die pinselförmig gruppiert sind und bei 215° schmelzen.

Das Quecksilbersalz bildet kleine, farblose Krystalle. Schmp. ca. 185°.

Das Goldsalz krystallisiert in kleinen, braungelben Nadeln. Beim Erhitzen schwärzt es sich bei ca. 200° und schmilzt bei 205° unter Zersetzung.

Das Platinsalz scheidet sich beim Erkalten seiner warmen, wäßrigen Lösung in kleinen, gelben, konzentrisch gruppierten Nadeln ab. Schmp. 204° unter Zersetzung.

Über die Konstitution des Kryptopins ist bisher nur eine einzige Beobachtung in der Literatur zu finden. Brown und Perkin jun.[1]) geben an, daß das Kryptopin durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat Metahemipinsäure liefert; demnach enthält das Alkaloid wenigstens zwei Methoxyle, und es ist wahrscheinlich, daß es, wie die meisten Opium-Alkaloide, ein Isochinolinderivat ist.

Wir haben einige weitere Versuche in dieser Richtung unternommen. Dieselben — sie sollen fortgesetzt werden — haben bisher Folgendes ergeben:

1. Das Kryptopin ist eine gesättigte Base; von nascierendem Wasserstoff wird es nicht angegriffen. Es nähert sich also dem Typus des Laudanosins und nicht demjenigen des Papaverins. Dies ergibt sich aus folgendem Versuch: 2.5 g Kryptopin wurden in konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung mit granuliertem Zinn 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich ein in langen Nadeln schön krystallisierendes Chlorzinndoppelsalz aus. Dasselbe schmilzt bei 190° unter Zersetzung. Die davon abfiltrierte Lösung enthält nur Spuren organischer Substanz. Das so gewonnene Salz ist aber nicht das Chlorostannat einer reduzierten Base, sondern des Kryptopins selbst. Durch Schwefelwasserstoff zersetzt, lieferte es eine Base, die bei 218° schmolz und sonst alle Eigenschaften des Kryptopins besaß.

---

[1]) Proc. chem. Soc. **1891**, 166.

2. Das Kryptopin enthält zwei Methoxyle und ein am Stickstoff gebundenes Methyl. Eine Bestimmung der gesamten Methylgruppen nach Herzig und Meyer ergab:

0.2085 g (im Vakuum getrocknete) Sbst.: 0.2863 g O-AgJ, 0.1506 g N-AgJ.
$C_{21}H_{23}NO_5$. Ber. 1 CH_3 4.06. Gef. O.CH_3 8.74, N.CH_3 4.60.

3. Höchst wahrscheinlich enthält Kryptopin daneben noch eine Methylendioxygruppe, $CH_2<^{O-}_{O-}$. Bei vielen seiner Zersetzungen entwickelt es nämlich den ausgesprochenen Geruch des Piperonals. Außerdem gibt es in schönster Weise mit Schwefelsäure und Gallussäure die grüne Farbreaktion und das Absorptionsspektrum, welche Labat[1]) als charakteristisch für diese Gruppe kürzlich angegeben hat. Versetzt man Kryptopin mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht zuerst die oben erwähnte dunkelviolette Färbung. Gibt man dann einige Tropfen einer 5-prozentigen, alkoholischen Gallussäurelösung hinzu, so verschwindet die violette Farbe. Die Flüssigkeit bleibt einige Sekunden farblos, dann wird sie plötzlich smaragdgrün. Im Spektroskop zeigt sie denselben Absorptionsstreifen in der Mitte des Rot, den Labat bei allen die CH_2O_2-Gruppe enthaltenden Körpern beobachtet hat.

Auch die Reaktion mit Phloroglucin-Schwefelsäure (Rotfärbung in der Kälte, dicker, roter Niederschlag nach kurzem Erhitzen im Wasserbade), die vor ganz kurzer Zeit von Gaebel[2]) zum Nachweis der Methylendioxygruppe angewandt worden ist, gibt Kryptopin in ausgezeichneter Weise.

4. Über die Art der Bindung des fünften Sauerstoffatoms im Kryptopin läßt sich nur Folgendes sagen: Da das Kryptopin in Alkalien unlöslich ist, enthält es kein Phenol-Hydroxyl. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid wird es, wie wir konstatiert haben, nicht verändert, besitzt also auch kein alkoholisches Hydroxyl. Ebenso wenig konnten wir die Base mit Hydroxylamin in Reaktion bringen, woraus auf Abwesenheit einer Ketogruppe zu schließen ist. Vielleicht ist das fünfte Sauerstoffatom an zwei Kohlenstoffatome gebunden, in ähnlicher Weise wie im Narcotin und Hydrastin.

Farbreaktionen des Papaverins und Kryptopins.

In der folgenden Tabelle führen wir die Farbreaktionen auf, die wir mit Kryptopin, käuflichem, gereinigtem und synthetischem Papaverin beim Zusammenbringen mit den gebräuchlichsten Alkaloid-Reagenzien in der Kälte beobachtet haben.

---

[1]) Bull. soc. chim. [4] 5, 745 [1909].
[2]) Arch. d. Pharm. 248, 225 [1910].

	Kryptopin	Käufliches Papaverin	Gereinigtes, sowie synthetisches Papaverin
Reine, konzentrierte Schwefelsäure	Dunkelblauviolette Färbung, die an der Luft bald grün, später gelb wird	Hellblauviolette, dann grüne und gelbe Färbung	Keine Färbung
Schwefelsäure und Arsensäure	Gleiche, aber intensivere Färbungen	Ebenfalls	Keine Färbung
Reagens von Erdmann	Violettrosa Färbung, die ins Graue und später ins Gelbe umschlägt	Rosa, dann gelb	Keine Färbung
Reagens von Fröhde	Intensive, violette Färbung, die später blaugrün, grün und endlich (nach 2 Std.) gelb wird	Violett, blaugrün, grün, gelb	Keine Färbung
Reagens von Mandelin	Lebhaft grün, dann gelb	Hellgrün, dann gelb	Keine Färbung
Reagens von Labat	Grün	Grün	Keine Färbung
Reagens von Lafon	Grünlichblau, später braun	Grünlichblau, später braun	Sehr helle, gelbgrüne Färbung, die bald gelb wird
Reagens von Marquis	Violett, dann braun	Rosaviolett, dann braun	Langsam hellrosa, dann braun

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Farbreaktionen der von uns untersuchten Probe Handelspapaverin genau dieselben sind wie die des Kryptopins, nur weniger intensiv. Wir haben uns übrigens überzeugt, daß ein Gemisch von 96 Teilen reinem Papaverin und 4 Teilen Kryptopin sich in Bezug auf Farbenton und Intensität genau so verhält wie das käufliche Papaverin.

Von allen diesen Reaktionen gehören nur die zwei letzteren dem Papaverin an. Sie sind aber im Gegensatz zu den anderen sehr schwach und wenig charakteristisch. Sie werden in ganz derselben Weise von synthetischem Papaverin wie von reinem Opium-Papaverin geliefert.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

215. E. Oertly und Amé Pictet: Über einige Derivate der Piperonylsäure.

(Eingeg. am 18. April 1910; mitgeteilt i. d. Sitz. v. Hrn. R. Wolffenstein.)

Als Ausgangsmaterial zu synthetischen Versuchen in der Reihe der Isochinolin-Alkaloide haben wir einige Derivate der Piperonylsäure dargestellt, und wir möchten über diesen Teil unserer Untersuchung jetzt schon kurz berichten, weil sie die Konstitution einiger bereits beschriebener Verbindungen dieser Gruppe festzustellen erlaubte und uns zu einer neuen, bequemen Darstellungsweise der Hydrastsäure führte.

Piperonylsäure-methylester, $(CH_2O_2)C_6H_3.COOCH_3$.

Dieser Ester wird erhalten, indem man Piperonylsäure mit der zehnfachen Menge Methylalkohol vermischt und in der Wärme mit Chlorwasserstoff sättigt. Hierauf fällt man mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus warmem Methylalkohol um.

Feine, weiße Nädelchen vom Schmp. 53°, mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Äther, Petroleumäther und Tetrachlorkohlenstoff. Ausbeute 87 % der Theorie.

0.1774 g Sbst.: 0.3894 g CO_2, 0.0740 g H_2O.

$C_9H_8O_4$. Ber. C 60.00, H 4.44.
Gef. » 59.86, » 4.63.

Nitrierung des Piperonylsäure-methylesters.

20 g Piperonylsäure-methylester werden unter Eiskühlung in ein Gemisch von 50 ccm Eisessig und 100 ccm rauchende Salpetersäure eingetragen. Durch nachheriges Eingießen in Eiswasser entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag. Durch Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol erhält man weiße Nädelchen vom Schmp. 102°, die in Wasser und Petroleumäther unlöslich, in Äther ziemlich schwer löslich sind. In Methyl- und Äthylalkohol lösen sie sich in der Wärme leicht, in der Kälte schwer. Ausbeute 22 g. Die Analyse zeigt, daß ein Mononitroderivat, $(CH_2O_2)C_6H_2(NO_2).COOCH_3$, vorliegt.

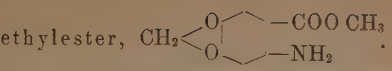
0.1821 g Sbst.: 0.3200 g CO_2, 0.0524 g H_2O. — 0.2506 g Sbst.: 14.6 ccm N (19°, 730 mm).

$C_9H_7NO_6$. Ber. C 48.00, H 3.11, N 6.22.
Gef. » 47.93, » 3.20, » 6.42.

Derselbe Körper entsteht auch, aber mit geringerer Ausbeute, durch Esterifizierung der Nitro-piperonylsäure von Jobst und Hesse[1]) mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff.

---

[1]) Ann. d. Chem. **199**, 70 [1879].

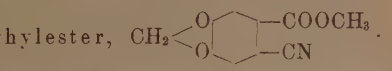
Amino-piperonylsäure-methylester, 

Nitropiperonylsäure-methylester wird durch Eintragen in eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von Zinnchlorür in Eisessig leicht reduziert. Nach Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Natronlauge unter Eiskühlung wird der Aminoester mit Äther extrahiert und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Er bildet silbergraue Nädelchen, schmilzt bei 108° und ist in kaltem Wasser fast unlöslich. In heißem Wasser, Alkohol, Äther und Petroleumäther löst er sich leicht. Ausbeute 60 %.

0.1664 g Sbst.: 0.3374 g CO_2, 0.0714 g H_2O.

$C_9H_9NO_4$. Ber. C 55.38, H 4.62.
Gef. » 55.30, » 4.77.

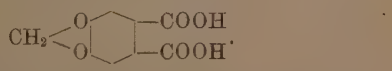
Die Stellung 6 der Aminogruppe in diesem Körper, entsprechend obiger Formel, wurde durch den Ersatz dieser Gruppe durch das Carboxyl bewiesen. Dabei erhielten wir Hydrastsäure, deren Konstitution als 4.5-Methylendioxy-*o*-phthalsäure von Freund[1]) festgestellt worden ist. Dieselbe Stellung 6 muß folglich auch die Nitrogruppe in der Nitropiperonylsäure von Jobst und Hesse, sowie im Nitropiperonal von Fittig und Remsen[2]) einnehmen. Zu demselben Resultat ist übrigens auch Mameli[3]) auf einem anderen Wege kürzlich gelangt.

Cyan-piperonylsäure-methylester, 

Amino-piperonylsäure-methylester wird in salzsaurer Lösung diazotiert und in eine Lösung von Kupfersulfat und Kaliumcyanid eingetragen; der entstandene Niederschlag wird mit Alkohol oder Benzol extrahiert. Hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 135—136°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, sehr leicht löslich in Benzol. Ausbeute 65 %.

0.1304 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 732 mm).

$C_{10}H_7NO_4$. Ber. N 6.83. Gef. N 6.99.

Hydrastsäure, 

Die Verseifung des Cyanesters führt glatt zur Hydrastsäure. Sie gelingt am besten durch 2-stündiges Kochen mit 10-prozentiger Salzsäure. Nach Neutralisieren mit Natronlauge wird die Flüssigkeit stark

[1]) Ann. d. Chem. **271**, 311 [1892]. [2]) Ann. d. Chem. **159**, 134 [1871].
[3]) Gazz. chim. Ital. **39**, II, 172 [1909].

eingeengt und mit Salzsäure wieder angesäuert. Dabei entsteht ein brauner Niederschlag, den man aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

0.1494 g Sbst.: 0.2812 g CO_2, 0.0406 g H_2O.

$C_9H_6O_6$. Ber. C 51.43, H 2.86.
Gef. » 51.33, » 3.02.

Der Körper erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit der zuerst von Freund[1]) durch Oxydation von Hydrastinin erhaltenen Hydrastsäure. Er bildet weiße Krystalle, deren Schmelzpunkt, wie Freund bereits beobachtete, von der Art des Erhitzens abhängt. Bei langsamem Erhitzen schmelzen sie bei 172°, bei schnellem erst bei 188° unter lebhaftem Aufschäumen und Umwandlung in das Anhydrid, welches nach dem Erkalten wieder bei 175° schmilzt. Die Säure ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Sie löst sich schwer in Chloroform, ziemlich leicht in Äther und sehr leicht in Methyl- und Äthylalkohol.

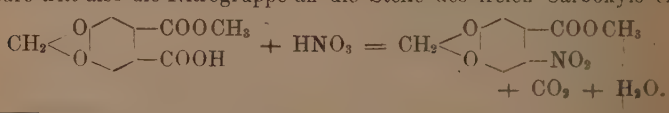
Die erste Synthese der Hydrastsäure ist bekanntlich von Perkin und Robinson[2]), vom Piperonal ausgehend, durch Darstellung des entsprechenden Hydrindonderivates und Oxydation desselben, bewerkstelligt worden:

$$(CH_2O_2:)C_6H_3.CHO \longrightarrow (CH_2O_2:)C_6H_3.CH_2.CH_2.COOH$$
$$\longrightarrow (CH_2O_2:)C_6H_2\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH_2 \longrightarrow (CH_2O_2:)C_6H_2(COOH)_2.$$

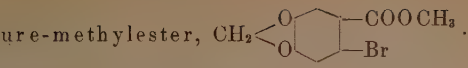
Der von uns zur Darstellung der Säure eingeschlagene Weg dürfte kürzer und bequemer sein.

Nitrierung des Hydrastsäure-monomethylesters.

Aus der so erhaltenen Hydrastsäure bereiteten wir nach der Vorschrift von Freund[3]) den Monomethylester. 0.4 g desselben (Schmp. 137°) wurden bei 10° in ein Gemisch von 2.5 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Eisessig eingetragen. Dabei wurde eine Entwicklung von Kohlendioxyd beobachtet. Durch Eingießen in Eiswasser und Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir weiße Nädelchen vom Schmp. 102°, die durch die Mischprobe, sowie durch ihre sonstigen Eigenschaften sich als identisch mit dem oben beschriebenen Nitropiperonylsäure-methylester erwiesen. Bei der Nitrierung der Hydrastsäure tritt also die Nitrogruppe an die Stelle des freien Carboxyls ein:



[1]) Vergl. Fußnote 1, S. 1337. [2]) Journ. Chem. Soc. **91**, 1086 [1907].
[3]) Ann. d. Chem. **271**, 380 [1892].

Brom-piperonylsäure-methylester,  .

Durch Zusammenreiben von Piperin mit Brom und Wasser und Destillation des Produkts mit Sodalösung erhielten vor längerer Zeit Fittig und Mielck[1]) ein Brompiperonal vom Schmp. 129°. Derselbe Körper wurde später von Oelker[2]) durch direktes Bromieren des Piperonals dargestellt. Bei der Oxydation dieses Brompiperonals mittels Kaliumpermanganat entsteht eine Brompiperonylsäure vom Schmp. 204—205° (Fittig und Mielck).

Die Stellung des Bromatoms in diesen beiden Derivaten war unbestimmt geblieben. Wir konnten sie folgendermaßen feststellen:

Brompiperonylsäure, nach Oelker aus Brompiperonal bereitet, wurde durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff in ihren Methylester übergeführt. Derselbe bildet farblose Krystalle (aus Methylalkohol), die bei 87—88° schmelzen. Er ist in kaltem Wasser unlöslich und mit Wasserdämpfen flüchtig.

0.1774 g Sbst.: 0.1292 g AgBr. — 0.1610 g Sbst.: 0.1160 g AgBr.
$C_9H_7BrO_4$. Ber. Br 30.87. Gef. Br 30.99, 30.66.

Andererseits wurde der oben beschriebene Aminopiperonylsäure-methylester in bromwasserstoffsaurer Lösung diazotiert und durch Kupferbromür zersetzt. Das Produkt, durch Wasserdampf-Destillation und Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt, schmolz bei 87—88° und erwies sich als identisch (Mischprobe 87—88°) mit dem aus Brompiperonylsäure erhaltenen Ester. Somit ist bewiesen, daß in letzterer Säure, sowie im Brompiperonal von Fittig und Mielck das Brom dieselbe Stellung 6 einnimmt wie im Aminopiperonylsäure-ester, entsprechend obiger Formel.

Nitrierung der Brom-piperonylsäure.

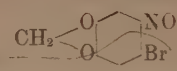
1.5 g Brompiperonylsäure wurden bei 0° in ein Gemisch von 5 ccm rauchender Salpetersäure und 5 ccm Eisessig eingetragen. Die Säure löst sich darin unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Das Produkt, durch Eiswasser ausgefällt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, besitzt die Zusammensetzung eines Nitro-brom-methylenbrenzcatechins, $(CH_2O_2:)C_6H_2(NO_2)Br$.

0.1796 g Sbst.: 0.2260 g CO_2, 0.0315 g H_2O.
$C_7H_4BrNO_4$. Ber. C 34.16, H 1.63.
Gef. » 34.32, » 1.95.

Wir halten es für höcht wahrscheinlich, daß bei dieser Reaktion, ähnlich wie bei der Nitrierung des Hydrastsäure-monomethylesters,

[1]) Ann. d. Chem. **152**, 49 [1869]. [2]) Diese Berichte **24**, 2593 [1891].

die Nitrogruppe an die Stelle des Carboxyls eintritt, so daß dem erhaltenen Produkte folgende Konstitutionsformel zukommt:



Der Körper krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben Nädelchen, die bei 87° schmelzen. Er ist in Alkalien und Sodalösung unlöslich, etwas löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer löslich in Äther. Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig.

Nitrierung des Brompiperonylsäure-methylesters.

Unter denselben Nitrierungsbedingungen erhält man aus dem Brompiperonylsäure-methylester eine Mononitroverbindung,

$$(CH_2O_2)C_6HBr(NO_2).COOCH_3.$$

Gelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 131°. Etwas löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, leicht löslich in warmem Alkohol und in Äther.

0.1676 g Sbst.: 6.7 ccm N (16°, 736 mm).

$C_9H_6BrNO_6$. Ber. N 4.61. Gef. N 4.51.

Durch Reduktion dieser Verbindung mittels Schwefelammonium in alkoholischer Lösung entsteht der entsprechende Amino-brompiperonylsäure-methylester, $(CH_2O_2)C_6HBr(NH_2).COOCH_3$.

0.1731 g Sbst.: 0.2494 g CO_2, 0.0490 g H_2O.

$C_9H_8BrNO_4$. Ber. C 39.42, H 2.92.
Gef. » 39.29, » 3.15.

Der Körper krystallisiert aus heißem Wasser in grauweißen Nadeln, die bei 92° schmelzen. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther und kochendem Wasser.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

216. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XVII.

(Eingegangen am 22. April 1910.)

In unserer 13ten Mitteilung[1]) deuteten wir zum Schluß an, daß wir beschäftigt wären, die Einwirkung des Lichts auf Campher und Fenchon zu untersuchen; in der vorliegenden Mitteilung veröffentlichen wir nun unsere bis jetzt erhaltenen Resultate, die wir indessen als noch nicht völlig beendet betrachten.

[1]) Diese Berichte **41**, 1928 [1908].

Campher.

Der Versuch wurde ausgeführt im zugeschmolzenen Kolben und in verdünnt-alkoholischer Lösung. Jeder Kolben enthielt 125 g Campher, 625 ccm Alkohol und 460 ccm Wasser, in der Art, daß eine völlig klare Lösung zur Anwendung kam. Die Dauer der Belichtung währte von Mai bis November. Nach dieser Zeit hatte die Lösung das Aussehen nicht geändert, ebenso war auch die Reaktion neutral geblieben.

Der Inhalt jedes Kolbens wurde nun bei der Verarbeitung zunächst in 2 L eiskalten Wassers gegossen und das Ganze dann einige Zeit lang heftig geschüttelt; wenn man unter scharfem Absaugen filtriert, geht gleichzeitig mit der wäßrig-alkoholischen Lösung ein Öl durchs Filter; auf dem Filter hingegen bleibt der größte Teil des unveränderten Camphers zurück. Der ölige Anteil des Filtrats, der sich von der wäßrig-alkoholischen Lösung durch Filtrieren durch ein nasses Filter leicht trennen läßt, enthält nun die Reaktionsprodukte, natürlich gemengt mit dem Campher, den das Öl gelöst enthält. Die wäßrig-alkoholischen klaren Filtrate enthalten keine bemerkenswerten Mengen des letzteren mehr, so daß ihre Verarbeitung sich nicht weiter verlohnt; destilliert man sie indessen, so beobachtet man im Vorlauf die Gegenwart von Acetaldehyd. Behufs möglichster Trennung des Camphers von seinen Umwandlungsprodukten haben wir das oben erwähnte Öl mit Wasserdampf, und zwar fraktioniert, destilliert. Der zuerst übergehende Anteil ist flüssig und enthält ebenfalls etwas Aldehyd, die Hauptmenge des Destillats scheidet schon im Kühlrohr Campher ab; zum Schluß kommt wieder ein öliges Destillat, das im ganzen vom Hauptprodukt verschieden ist. Nachdem wir aus der Hauptmenge den festen Anteil durch Absaugen getrennt hatten, wurde das Filtrat, mit den beiden anderen Fraktionen vereint, mit Äther ausgezogen. Der mit wasserfreiem schwefelsaurem Natrium getrocknete Auszug hinterläßt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels ein Öl, das der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Der zwischen 200—214° übergehende Anteil enthält noch Campher gelöst; durch Ausfrierenlassen und Absaugen läßt sich dieser entfernen.

Die unter 200° und zwischen 214—225° übergehenden Destillate bleiben beim Abkühlen flüssig. Man versteht indessen leicht, daß auf dem eben angedeuteten Wege, d. h. der fraktionierten Destillation, es unmöglich gelingen konnte, den Campher völlig von seinen Reaktionsprodukten zu befreien. Wir haben daher immer, nachdem wir den Campher durch Abkühlen und scharfes Absaugen so viel wie möglich abgetrennt hatten, das so erhaltene Rohöl direkt zu unseren

weiteren Versuchen angewandt. Aus 250 g Campher erhielten wir im Durchschnitt immer 45 g Rohöl. Dieses Öl enthält nun, wie wir unten zeigen werden, neben unverändertem Campher einen Aldehyd und ein ungesättigtes Keton von derselben empirischen Formel $C_{10}H_{16}O$.

Die Gegenwart des Aldehyds konnten wir nachweisen mit Hilfe der Angelischen Reaktion; der Aldehyd verbindet sich ferner leicht mit Bisulfit, und auf diese Weise gelingt es leicht, ihn völlig von den anderen Produkten der Reaktion zu trennen.

Schütttelt man nämlich das obenerwähnte Öl mit einer 33-prozentigen Bisulfitlösung, so geht der Aldehyd in Lösung, und der der Menge nach überwiegende Anteil, der sich nicht verbindet, läßt sich leicht, in Äther gelöst, trennen. Wendet man eine konzentriertere Bisulfitlösung an, so scheidet sich die Bisulfitverbindung in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Die zur Trockne gebrachte Bisulfitlösung liefert einen Rückstand, der sich zum Teil in absolutem Alkohol löst. Das in Alkohol gelöste Produkt stellt eine amorphe, nicht zerfließliche Masse dar, die bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung »$C_{10}H_{18}O_7S_2Na_2$«

$C_{10}H_{18}O_7S_2Na_2$. Ber. Na 12.78. Gef. Na 12.33, 13.15.

besitzt, d. h. eine Verbindung des Aldehyds, $C_{10}H_{16}O$, mit zwei Molekülen Bisulfit darstellt. Da aller Wahrscheinlichkeit nach der Aldehyd aus dem Campher durch Öffnung eines Ringes entsteht, muß er olefinischer Natur sein, und man versteht, daß er sich so mit zwei Molekülen Bisulfit vereinigen kann. Aus diesem Grunde ist es auch unmöglich, ihn aus der Bisulfitverbindung wieder in Freiheit zu setzen.

Um nun diesen Aldehyd, der übrigens nur in geringerer Menge auftritt, besser zu charakterisieren, haben wir uns wieder, wie schon früher in ähnlichen Fällen, der Angelischen Reaktion bedient. Das Rohöl wurde in gewohnter Weise mit dem Pilotyschen Reagens (z. B. 10 g des ersteren gelöst in 10 ccm Alkohol, auf 5 g Piloty-Säure und 6 g Kali in 50 ccm Alkohol) behandelt, und nachdem das ganze Gemisch in Wasser gegossen war, mit Äther ausgezogen. Der nicht verbundene Anteil geht in letzteren; die wäßrige Lösung hingegen enthält die Hydroxamsäure an Kali gebunden. Beim Abstumpfen mit Essigsäure unter Zugabe von essigsaurem Kupfer erhält man eine zeisiggrüne Fällung vom Kupfersalz der Hydroxamsäure, aus welchem sich durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure die freie Säure nach dem Ausziehen mit Äther und Krystallisieren aus Benzol, in großen, farblosen, fettglänzenden, bei 118° schmelzenden Blättchen darstellen läßt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{17}O_2N = C_9H_{15}.C(OH):N.OH$.

$C_{10}H_{17}O_2N$. Ber. C 65.57, H 9.29, N 7.65.
Gef. » 65.89, » 9.87, » 7.67.

und bestätigt die Formel »$C_{10}H_{16}O$« für den Aldehyd.

Durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure gibt nun diese Hydroxamsäure ein Lacton und eine Säure von gleicher Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$. Wir kochten die Hydroxamsäure mit 10-prozentiger Schwefelsäure während 10 Stunden am Rückflußkühler; beim darauffolgenden Destillieren des Kolbeninhalts mit Wasserdampf bleibt nur ein geringer Harzrückstand. Das übergegangene Destillat, das ölige Tropfen enthält, wird mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und mit Äther behandelt. Der letztere nimmt das Lacton auf, das, in der Ätherlösung mit wasserfreiem schwefelsaurem Natrium getrocknet und dann destilliert, bei 262—266° übergeht und sehr bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es schmilzt bei 27°, und siedet, rein, bei 263° (unter 13 mm Druck bei 126°). Es besitzt, wie wir schon erwähnten, die Zusammensetzung:

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.52.
Gef. » 70.99, 71.10, » 9.62, 9.63.

und ist gegen Permanganat beständig.

Aus der alkalischen, vom Lacton befreiten Lösung erhält man beim Ansäuern und wiederholtem Ausziehen mit Äther die Säure. Diese geht nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Destillation des Rückstandes im Vakuum, unter 13 mm Druck bei 140° über. Sie ist ebenfalls fest, schmilzt aber schon bei niederer Temperatur, und ist in alkalischer Lösung nicht permanganatbeständig. Die Zusammensetzung:

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.52.
Gef. » 71.03, » 9.65.

wurde noch weiter bestätigt durch die Analyse des Silbersalzes:

$C_{10}H_{15}O_2Ag$. Ber. Ag 39.27. Gef. Ag 39.12.

Der Campher unterliegt also unter dem Einfluß des Lichts zu einem kleinen Teil der Aldehydspaltung, analog einigen Cycloketonen der Cyclohexanon-Gruppe; nach dieser Analogie könnte man annehmen, daß die Öffnung des Ringes folgendermaßen verlaufe:

Campher Campholenaldehyd.

Denn wir fanden früher, daß die Aldehydspaltuug zwischen dem Carbonyl und dem Kohlenstoffatom des Ringes statt hat, welches die

Seitenkette trägt; so geschieht dies beim *o*-Methylcyclohexanon und dem Menthon.

Wenn nun wirklich der Campher sich in analoger Weise verhält, so mußte der entstandene Aldehyd Campholen-aldehyd sein, und die von uns durch Hydrolyse der entsprechenden Hydroxamsäure erhaltenen Verbindungen Campholensäure und Dihydro-campholenolacton. Wie man weiß, verwandelt sich das Campheroxim leicht in α-Campholennitril, und die entsprechende Säure geht beim Behandeln mit Mineralsäuren infolge einer eigentümlichen Umwandlung in die β-Campholensäure und das gesättigte Dihydro-campholenolacton über.

Das oben erwähnte Lacton, dargestellt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus der Hydroxamsäure, schmilzt, wie wir schon angaben, bei 28—29°, während der Schmelzpunkt des Dihydro-campholenolactons bei 30° angegeben wird. Wir haben nun diese Verbindung nach den Angaben von Tiemann[1]) dargestellt; sie besaß den Schmp. 32°. Als wir die beiden Präparate zu gleichen Teilen mischten, ergab uns dieses Gemisch den Schmp. 30°. Um noch weiter die Übereinstimmung unseres Produkts mit dem in Rede stehenden Lacton zu bestätigen, haben wir beide ebenfalls nach den Angaben von Tiemann in die entsprechende Oxy-dihydro-campholensäure übergeführt, und hierbei das gleiche Produkt, bei 103—104° bezw. 104° schmelzend, erhalten. Tiemann gibt für diese ungemein unbeständige Säure den Schmp. 105° an.

Die Säure, die neben dem Lacton bei der Hydrolyse der Hydroxamsäure entsteht, ist augenscheinlich ein Gemisch der beiden Campholensäuren.

Wie wir oben schon andeuteten, enthält das Rohöl, das man bei der Belichtung von Campher in alkoholischer Lösung bekommt, neben dem Aldehyd, von dem eben die Rede war, auch noch ein Keton von derselben empirischen Zusammensetzung. Um nun diese Verbindung vom Campher, mit dem sie sich in dem ursprünglichen Produkt gemischt vorfindet, zu trennen, bedienten wir uns mit gutem Erfolge der Semicarbazone. Vor allem wurde das oben erwähnte Rohöl zunächst durch ein längere Zeit fortgesetztes Schütteln mittels Bisulfit völlig vom Aldehyd getrennt. Auf 250 g belichtet gewesenen Campher erhielten wir so nach dieser Behandlung in der Regel 40 g Öl; dies ist gegen Permanganat unbeständig. In 150 ccm Eisessig gelöst, wurde es dann in eine Lösung von 45 g essigsaurem Natrium in 25 ccm Wasser, der vorher 36 g salzsaures Semicarbazid zugegeben worden waren,

[1]) Diese Berichte **28**, 2170 [1895].

eingetragen. Diese Mischung, die während einiger Tage sich selbst überlassen bleibt, erstarrt nach und nach zu einem Krystallbrei. Dieser wird dann in Wasser eingetragen, die krystallinische Masse aufs Filter gebracht und mit Wasser weiter ausgewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt enthält außer dem Semicarbazon des Camphers vom Schmp. 236—238° noch eine andere, in Alkohol sehr leicht lösliche, isomere Verbindung. Da das erstere Semicarbazon in Alkohol sehr schwer löslich ist, gelingt die Trennung ohne größere Schwierigkeiten, indem man das betreffende Rohprodukt in heißem Alkohol löst und nach und nach durch Einengen der Mutterlaugen die bei 236° schmelzenden Krystalle so viel wie möglich entfernt. Die schließlich erhaltenen, stark konzentrierten Mutterlaugen hinterlassen bei weiterem Eindampfen zur Trockne einen nach einiger Zeit krystallisierenden, dick sirupösen Rückstand. Bei Verarbeitung von 40 g Rohöl erhielten wir so 18.5 g Rückstand. Dieser wurde nun weiter zuerst aus Benzol umkrystallisiert. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich eine aus feinen, weißen, voluminösen Wärzchen bestehende Masse ab, die, von der Mutterlauge getrennt, ihrerseits dann noch weiter aus verdünntem Methylalkohol einige Male umkrystallisiert wurde.

So erhielten wir schließlich die Verbindung in Gestalt von feinen, weißen, bei 151—152° schmelzenden Nadeln, die bei der Analyse die Zusammensetzung:

$C_{10}H_{16}.CON_3H_3$. Ber. C 63.16, H 9.09, N 20.09,
Gef. » 62.92, 63.11, » 9.48, 9.62, » 20.45,

bewiesen.

Nach der Methode von F. Tiemann und Schmidt[1]) gelang es uns dann leicht, von der obigen Verbindung das freie Keton abzuscheiden. Wir unterwerfen zu diesem Zweck immer ein Gemisch von 2 g unseres Semicarbazons mit ebenso viel Phthalsäureanhydrid einer Destillation mit Wasserdampf. Es geht ein Öl über, das, getrennt und in gewohnter Weise getrocknet, zwischen 200—210° destillierte. Als wirklichen Siedepunkt beobachteten wir 203—204°. Die Analyse bestätigte die vorausgesehene Formel:

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.95, H 10.53.
Gef. » 78.72, » 10.99.

Es ist ebenfalls mit dem Campher, aus dem es entstanden ist, isomer, aber zum Unterschiede von ihm gegen Permanganat unbeständig. 19 g des bei 151—152° schmelzenden Semicarbazons ergaben nur 9 g Keton.

Um die Konstitution dieses Körpers zu bestimmen, der, wie wir glauben, bisher noch nicht beschrieben ist, haben wir ihn zu-

[1]) Diese Berichte **33**, 3721 [1900].

nächst einer Oxydation mit Permanganat und dann mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure unterworfen.

6 g, in einem halben Liter eiskalten Wassers suspendiert, wurden mit einer 2-proz. Permanganatlösung bis zum Bestehenbleiben der roten Farbe versetzt. Bei der darauffolgenden Destillation mit Wasserdampf gingen geringe Spuren von Campher, die noch im ursprünglichen Produkt enthalten waren, über. Die vom Manganschlamm abfiltrierte Lösung wurde auf dem Wasserbad etwas eingeengt (200 ccm) und mit einer Lösung von 12 g chromsaurem Kalium und 30 g konzentrierter Schwefelsäure in 100 ccm Wasser am Rückflußkühler weiter oxydiert. Beim wiederholten Ausziehen mit Äther erhielten wir einen öligen Rückstand, der zum Teil nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte.

Indem wir den krystallisierenden Anteil anfangs aus Benzol, dann aus Wasser oder Essigäther reinigten, erhielten wir schließlich farblose, völlig homogene, bei 133—134° schmelzende Prismen.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel »$C_{10}H_{16}O_5$«:

$C_{10}H_{16}O_5$. Ber. C 55.55, H 7.40.
Gef. » 55.34, 50.29, » 7.73, 7.94.

Die Analyse des Silbersalzes:

$C_{10}H_{14}O_5Ag_2$. Ber. C 27.91, H 3.26, Ag 50.23.
Gef. » 27.35, » 3.66, » 49.85,

bestätigte ferner, daß die Säure zweibasisch war.

Von zweibasischen Säuren dieser Zusammensetzung finden wir in der Literatur zwei, die in ihren Eigenschaften sich der unsrigen etwas nähern: es sind dies die bei 129—130.5° schmelzende Isoketocamphersäure von F. Tiemann[1]) und die β-Acetyltrimethylglutarsäure von R. Fittig[2]), die unter Zersetzung zwischen 125—140° schmilzt. Um aber diese Fragen mit Sicherheit zu entscheiden, wären noch weitere Versuche, mit einer größeren Menge von Ausgangsmaterial angestellt, nötig.

Fenchon.

Das Verhalten des Fenchons gegenüber dem Licht ist ein sehr bemerkenswertes. Denn obwohl das Fenchon von einigen Autoren bezüglich der Konstitution als dem Campher sehr nahe verwandt aufgefaßt wird, verhält es sich in vorliegendem Fall durchaus verschieden. Einerseits verändert es sich in ungleich geringerer Menge als der Campher, und dann bildet sich hierbei ein Gas, das der weitaus größten Menge nach aus Kohlenoxyd besteht. Welches die Zwischenverbindung ist, die der Bildung des Kohlenoxyds entspricht, haben wir noch nicht mit Sicherheit nachweisen können; unabhängig von dieser

[1]) Diese Berichte **29**, 3024 [1896]. [2]) Ann. d. Chem. **314**, 92.

Reaktion vollzieht sich gleichzeitig eine andere, indem sich geringe Mengen eines Hydrates des Fenchons von der Formel $C_{10}H_{18}O_2$ bilden.

Die entsprechenden Versuche wurden teils im zugeschmolzenen Kolben, teils in langen Röhren ausgeführt. Die Belichtung dauerte von Mai bis Januar. Wir verwandten ein Gemisch von 150 g Fenchon, 450 g Alkohol und 300 g Wasser. Während der Belichtung trennten sich in dem anfangs völlig klaren Gemisch zwei Schichten, und beim Öffnen der Röhren konnten wir auf 150 g Fenchon ungefähr 1 l Gas auffangen. Dies erwies sich bei der Analyse als hauptsächlich aus Kohlenoxyd bestehend, kenntlich an der Absorption durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung, am Absorptionsspektrum des Kohlenoxyd-Hämoglobins und an der blauen Flamme, mit der es verbrannte. Gleichzeitig mit dem Kohlenoxyd entstehen kleine Mengen anderer gasförmiger Stoffe, deren Identifizierung uns indessen nicht gelang.

Der Röhreninhalt, der schwach saure Reaktion infolge von Spuren von Ameisensäure, die wir in der Folge nicht weiter beachtet haben, aufweist, wurde zunächst mit ungefähr 2 l Wasser heftig geschüttelt. Das Öl, das sich aus der entstandenen Emulsion nur langsam abscheidet, wurde teils direkt, teils durch Filtrieren durch ein nasses Filter getrennt. Da das oben erwähnte Hydrat $C_{10}H_{18}O_2$ in Wasser löslich ist, wurde das abgeschiedene Öl wiederholt mit Wasser behandelt. Die wäßrig-alkoholische Lösung, die von dem Öl befreit war, gab nach der Destillation des Alkohols, ebenso wie die schwach erwärmten Waschwässer, das Hydrat $C_{10}H_{18}O_2$; die ganze Menge des Öls, das bei den verschiedenen Operationen erhalten worden war, wurde seinerseits mit Wasserdampf destilliert. Das bei der Destillation übergehende Öl besteht vorwiegend aus unverändertem Fenchon, enthält aber nebenbei noch einen anderen Körper, von dem gleich die Rede sein wird. In dem Rückstand von der Destillation findet sich ein Harz (20 g auf 365 g Fenchon) und daneben noch eine gewisse Menge des schon erwähnten Hydrats $C_{10}H_{18}O_2$. Die verschiedenen, so erhaltenen Flüssigkeiten werden nun behufs Isolierung des letzteren nach genügender Konzentration mit Äther behandelt. Der letztere hinterläßt beim Eindunsten einen festen und krystallinischen Rückstand, auf den wir weiter unten zurückkommen werden.

Das bei der oben erwähnten Destillation erhaltene Öl wurde nach der völligen Trennung vom Wasser in Eis längere Zeit stehen gelassen. So friert hauptsächlich das reine Fenchon aus, während die begleitenden Körper in dem nicht fest gewordenen, inneren Kern sich vorfinden. Bei der Destillation dieses letzteren Anteils siedet eine gewisse Menge unter 194°, dem Siedepunkt des Fenchons, und

zwar hauptsächlich zwischen 175—180°. Sie stellt eine Flüssigkeit von terpentinölartigem Geruch dar, die an der Luft leicht der Autooxydation unterliegt und gegen Permanganat unbeständig ist. Wird sie mit Mercuriacetat nach Balbiano[1]) behandelt, so tritt Oxydation ein, und es scheidet sich Mercuroacetat ab. Es war uns indessen bisher noch nicht möglich, diese Verbindung vom Fenchon, mit dem sie noch gemischt ist, völlig zu trennen.

Leichter hingegen gelang uns die Trennung des in Wasser löslichen Körpers. Der beim Eindunsten der Ätherauszüge zurückbleibende, krystallinische Rückstand (6 g auf 365 g Fenchon) krystallisierte aus Benzol in bei 138—139° schmelzenden Blättern. Die neue Verbindung hat die Formel $C_{10}H_{18}O_2$,

Ber. C 70.59, H 10.59.
Gef. » 70.48, » 11.20.

ist löslich in Wasser, hauptsächlich in der Wärme, und in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln; sie ist geruchlos, läßt sich sublimieren und ist gegen Permanganat beständig.

Ihrer chemischen Natur nach ist sie ein Glykol, denn sie verbindet sich mit 2 Molekülen Phenylisocyanat und liefert einen Dibenzoyläther.

Den Dicarbanilätheр, $C_{10}H_{16}O_2(CO.NH.C_6H_5)_2$, erhält man beim Erhitzen der Verbindung mit Phenylisocyanat im Rohr auf 140—150°. Nach Entfernen des überschüssigen Phenylisocyanats durch Destillation im Vakuum auf dem Wasserbade wurde der hinterbliebene Rückstand zunächst aus Benzol und später aus Petroläther umkrystallisiert. Die so erhaltenen farblosen Warzen schmelzen bei 206° unter Zersetzung.

$C_{24}H_{28}O_4N_2$. Ber. C 70.59, H 6.86, N 6.86.
Gef. » 70.57, » 7.35, » 6.92.

Den Dibenzoyläther, $C_{10}H_{16}O_2(CO.C_6H_5)_2$, erhielten wir, indem wir das betreffende Glykol mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid auf 150—160° während 6 Stunden in einem im Ölbade befindlichen Kölbchen erhitzten. Das längere Zeit mit 1-prozentiger Sodalösung in Berührung gelassene Produkt gab mit Äther behandelt einen Rückstand, der, aus Essigsäure umgelöst, Krystalle vom Schmp. 99° lieferte.

$C_{24}H_{26}O_4$. Ber. C 76.19, H 6.88.
Gef. » 76.03, » 7.09.

Verhalten einiger höherer Ketone mit verzweigter Kette.

Das eigentümliche Verhalten des Fenchons ließ in uns den Wunsch aufkommen, das einiger anderer Ketone mit verzweigter Kette kennen zu lernen und zu sehen, ob auch hier vielleicht das Licht eine Zer-

[1]) Gazz. chim. ital. **36**, I, 301.

setzung unter Abspaltung von Kohlenoxyd bewirkt. Die Versuche gaben uns in dieser Hinsicht ein negatives Resultat, lehrten uns aber eine andere bemerkenswerte Lichtreaktion kennen.

Wir haben unter den gewohnten Bedingungen die folgenden Ketone untersucht:

Pinakolin, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C.CO.CH_3$,

Methyl-isobutyl-keton, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.CO.CH_3$,

Mesityloxyd, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH.CO.CH_3$, und endlich

Methyl-heptenon, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$.

Das Ergebnis war das folgende: Die drei letzteren bleiben fast vollständig unverändert; beim zweiten und dritten macht sich nur eine ganz unbedeutende, schwach saure Reaktion in dem belichteten Produkt bemerkbar, die beim vierten gänzlich fehlt.

Das Pinakolin hingegen gab uns ein sehr bemerkenswertes Resultat. Der Versuch war mit einem Gemisch von 98 g Pinakolin, 100 ccm Alkohol und 70 ccm Wasser in mit Kohlensäure sorgfältig gefüllten Röhren ausgeführt werden. Während der Belichtung bildeten sich in der ursprünglich homogenen Flüssigkeit zwei Schichten, und beim vorsichtigen Öffnen der Röhren entwickelte sich in reichlichem Maße ein Gas, das mit intensiv leuchtender Flamme brannte. Dieses Gas, aufgefangen und analysiert, erwies sich vorzugsweise bestehend aus einem olefinischen Kohlenwasserstoff, der durch rauchende Schwefelsäure absorbiert wurde. Die Analysen ergaben keine ganz genauen Zahlen, machen jedoch die Gegenwart eines Butylen sehr wahrscheinlich. Der flüssige Anteil enthielt sehr viel Acetaldehyd, war etwas verharzt und reagierte stark sauer. Der Versuch verdient wieder aufgenommen zu werden; es hat aber den Anschein, als ob das Pinakolin sich in vorwiegender Weise folgender Gleichung gemäß zersetzt:

$$\underset{\text{Pinakolin}}{\begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C} \\ CH_3 \end{matrix}.CO.CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Butylen}}{\begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C} \\ CH_3 \end{matrix}:CH_2} + \underset{\text{Acetaldehyd,}}{CH_3.CHO}$$

eine Zersetzung, die der Aldehydspaltung der Cycloketone entsprechen würde.

Bei dieser Untersuchung hatten wir nach einander uns der Hilfe der HHrn. Dr. Forni, v. Pestalozzi und v. Vecchiotti zu erfreuen, denen wir auch hier unseren besten Dank aussprechen.

Bologna, 10. April 1910.

---

217. J. v. Braun: Über die leichte Bildung von Benzyläthern.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 19. April 1910.)

Bei einer Reihe von Verbindungen teils mehr, teils weniger komplizierter Natur, die der allgemeinen Formel Ar.CHBr.X resp. Ar.CHCl.X entsprechen (z. B. bei dem Isoeugenoldibromid,

$$(HO)(CH_3O)C_6H_3.CHBr.CHBr.CH_3$$ [1]),

dessen Äthyläther [2]), dem *o*-Methyl-cumarsäuredibromid, o-$CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$ [3]), dem *p*-Methoxychlorbenzyl-dibenzylketon, $C_6H_5.CH_2.CO.CH(C_6H_5).CHCl.C_6H_4.OCH_3$ [4]) usw.) ist in den letzten Jahren festgestellt worden, daß sie das Halogen in relativ lockerer Bindung enthalten und u. a. leicht gegen Reste von Alkoholen (.OCH_3, .OC_2H_5 usw.) austauschen; an diese Beobachtungen sind auch gelegentlich Spekulationen angeknüpft worden über die Abhängigkeit dieser lockeren Bindung von der Natur des Restes X, sowie auch von der Substitution des aromatischen Kerns Ar. Daß sowohl die Natur von X als auch die Substitution in Ar auf die Haftfestigkeit des Halogens einen gewissen Einfluß ausüben müssen, ist ja zu erwarten; es scheint aber, als sei für die ausgesprochen lockere Bindung des Halogens vor allem ein bis jetzt noch nicht mit genügendem Nachdruck hervorgehobener Faktor maßgebend, nämlich die α-Stellung zum Benzolkern. Dies ergibt sich klar aus dem nachfolgend beschriebenen Verhalten des Benzylbromids und ähnlich einfach gebauter Verbindungen gegen Äthylalkohol und seine Homologen.

---

[1]) Auwers und Müller, diese Berichte **35**, 114 [1902].

[2]) Hell und Bäuer, diese Berichte **37**, 1128 [1904]; vergl. ferner analoge Fälle bei Pond, Amer. Chem. Soc. **24**, 327 [1902]; Zincke, Ann. d. Chem. **329**, 1 [1903]; Höring, diese Berichte **38**, 3464 [1905].

[3]) Werner, diese Berichte **39**, 27 [1906].

[4]) Hertzka, Monatsh. f. Chem. **26**, 227 [1905]; daselbst und auch Monatsh. f. Chem. **27**, 1 finden sich andere Beispiele zusammengestellt.

An eine Untersuchung dieser Verhältnisse ging ich infolge der in der nachstehenden Abhandlung mitgeteilten Beobachtungen, die mir darauf hinzuweisen schienen, daß Verbindungen, wie

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2.N(CN).C_2H_5 \\ CH_2.Br \end{matrix}$$

beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol nicht nur die Cyangruppe gegen Wasserstoff, sondern auch — wenigstens partiell — das Brom gegen Äthoxyl austauschen. Als nun daraufhin unter analogen Bedingungen das Verhalten von Benzylbromid und *o*-Xylylbromid untersucht wurde, zeigte sich, was bis jetzt merkwürdigerweise noch nie beobachtet worden zu sein scheint, daß ein solcher Austausch des Broms in der Tat leicht erfolgt, auch dann, wenn die Schwefelsäure ganz weggelassen wird und man ein Gemisch von Wasser und Alkohol, deren Verhältnis in ziemlichen Grenzen variieren kann, benutzt. Die Umwandlung ist schon nach ½-stündigem Kochen des Bromids mit der zwei- bis dreifachen Menge von verdünntem Alkohol eine ziemlich weitgehende, nach 2 Stunden erreicht sie 70—80%. Zur Isolierung der neu gebildeten Verbindungen verdünnt man mit Wasser, nimmt das oben schwimmende Öl mit Äther auf, verdampft den Äther, setzt zur Bindung etwa unverbrauchten Bromids eine kleine Menge einer Base (z. B. Piperidin) zu, schüttelt nach kurzem Erwärmen mit verdünnter Säure aus und fraktioniert die Äther nach dem Trocknen über Chlorcalcium, wobei man sie fast sofort in analysenreinem Zustand erhält.

Auf diese Weise wurden z. B. die folgenden Äther rein dargestellt, von denen die zwei ersten bereits bekannt waren.

Benzyl-methyl-äther, $C_6H_5.CH_2.O.CH_3$, Sdp. 174°[1]).

0.2101 g Sbst.: 0.6029 g CO_2, 0.1579 g H_2O.
Ber. C 78.68, H 8.2.
Gef. » 78.3, » 8.35.

Benzyl-äthyl-äther, $C_6H_5.CH_2.O.C_2H_6$, Sdp. 189°[2]).

0.1595 g Sbst.: 0.4625 g CO_2, 0.1259 g H_2O.
Ber. C 79.41, H 8.82.
Gef. » 79.10, » 8.77.

o-Xylyl-äthyl-äther, $CH_3.C_6H_4.CH_2.O.C_2H_5$, pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 208—210°.

0.2375 g Sbst.: 0.6927 g CO_2, 0.2063 g H_2O.
Ber. C 80, H 9.4.
Gef. » 79.6, » 9.65.

---

[1]) Bisherige Angaben über den Sdp.: 167—171°.

[2]) Bisherige Angaben über den Sdp.: 185—186°.

Benzyl-allyl-äther, $C_6H_5 . CH_2 . O . C_3H_5$, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 204—205°.

0.1815 g Sbst.: 0.5374 g CO_2, 0.1323 g H_2O.

Ber. C 81.08, H 8.1.

Gef. » 80.75, » 8.1.

Neben dem Benzylallyläther entsteht beim Kochen von Benzylbromid mit wäßrigem Allylalkohol in geringer Menge noch eine zweite Verbindung, die vollkommen geruchlos ist und sich mit Wasserdampf nicht verflüchtigt, was eine genaue Trennung der beiden ermöglicht. Sie destilliert unter 9 mm bei 150—152°, erstarrt nicht in der Kälte und liefert bei der Analyse Zahlen, auf deren Grund sich einstweilen über ihre Natur noch nichts sagen läßt.

0.1732 g Sbst.: 0.5293 g CO_2, 0.1129 g H_2O. — 0.1748 g Sbst.: 0.5327 g CO_2, 0.1143 g H_2O.

Gef. C 83.53, 83.11, H 7.24, 7.26.

Die Zusammensetzung kommt der einer Verbindung $C_{12}H_{12}O$ (ber. C 83.7, H 7) am nächsten, deren Entstehung aber sowohl aus Allylalkohol allein, als auch aus Allylalkohol und Benzylbromid ganz rätselhaft erscheint.

Auch mit mehrwertigen Alkoholen, wie Glykol und Glycerin, findet eine schnelle Reaktion statt, man erhält aber Gemische, die in weiten Grenzen sieden und offenbar durch ein- oder mehrmalige Substitution des Wasserstoffs durch den Benzylrest entstehen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Benzylbromid in Bezug auf seine Ätherifizierbarkeit das Endglied in der Reihe: $(C_6H_5)_3CBr$, $(C_6H_5)_2CHBr$, $C_6H_5 . CH_2Br$ bildet, denn die erstere von diesen Verbindungen wird bekanntlich schon in der Kälte durch Alkohol — allerdings durch absoluten — in den zugehörigen Äther verwandelt. Ist in α-Stellung zum Brom nicht ein einziger aromatischer Rest vorhanden, so erlischt auch die Reaktionsfähigkeit gegen Alkohole: Phenyl-äthylbromid, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2Br$, beispielsweise [1]) kann stundenlang ohne Veränderung mit Alkohol behandelt werden, ganz entsprechend der Tatsache, daß nur das α- und nicht das β-Bromatom in den eingangs erwähnten Dibromiden des Isoeugenols und analoger Verbindungen zum Austausch gegen Reste .OR befähigt ist.

---

[1]) Die Verbindung läßt sich bequem aus dem käuflichen Phenyläthylalkohol und Bromwasserstoffsäure bereiten.

218. J. v. Braun: Zur Kenntnis der Dihydroisoindol-Basen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau].

(Eingegangen am 19. April 1910.)

Aus den Versuchen, die ich in den zwei Abhandlungen »Über die Aufspaltung cyclischer Basen durch Bromcyan«[1]) mitgeteilt habe, hat sich das theoretisch bemerkenswerte Resultat ergeben, daß eine ringförmig an den Stickstoff gebundene Kohlenstoffkette leichter durch Bromcyan vom Stickstoff losgelöst wird, als ein gleich langer, einseitig mit dem Stickstoff verbundener Kohlenwasserstoffrest, ja sogar leichter noch als Reste, die ihr in der Größe nachstehen. So findet im *N*-Amylpiperidin nur eine Öffnung des Ringes und nicht einmal spurenweise eine Absprengung des Amylrestes statt, beim Butylpiperidin wird Butylbromid nur in ganz geringer Menge gebildet, und sogar beim Propylpiperidin findet die Aufspaltung des Ringes in größerem Umfang als die Entpropylierung statt.

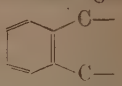
Es war natürlich von Interesse, auch an weiteren Beispielen dieses Resultat zu bekräftigen, welches nichts anderes besagt, als daß die Haftfestigkeit eines Kohlenwasserstoffrestes am Stickstoff bei der Bromcyan-Reaktion vermindert wird, wenn dieser Rest als Ringkette auftritt, d. h. daß er dann in der Haftfestigkeitsreihe[2]):

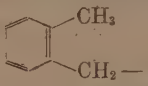
Allyl-Benzyl-Methyl-Äthyl-Propyl- . . . . . Phenyl

nach links rückt. Zunächst wandte ich mich dabei dem Dihydroisoindol-Ringsystem zu, weil dessen Erforschung in der angedeuteten Richtung mir auch einen weiteren Erfolg, nämlich eine relativ bequeme Synthese des sonst nicht leicht zugänglichen Dihydroisoindols, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>NH$, in Aussicht stellte.

Während tertiäre Dihydroisoindol-Basen bekanntlich leicht aus *o*-Xylylenbromid und primären Aminen erhalten werden können[3]), führt die Einwirkung von Ammoniak auf das Bromid zu einem komplizierter gebauten Produkt und nicht zu Dihydroisoindol,[4]) und man kann heute zu diesem in mancher Hinsicht interessanten Pyrrolderivat nur auf einem ziemlich langen, von Gabriel[5]) vorgezeichneten Wege gelangen, welcher das aus *o*-Phthalaldehydsäure und Hydrazin entstehende Phthalazon zum Ausgangspunkt hat. Es war klar, daß die Reaktion mit Bromcyan zu einer bequemen Darstellung des

[1]) Diese Berichte **40** 3914 [1907]; **42**, 2035 [1909].
[2]) Vergl. diese Berichte **40**, 3933 [1907].
[3]) Scholtz, diese Berichte **31**, 414 [1898].
[4]) Scholtz, diese Berichte **24**, 2402 [1891].
[5]) Gabriel und Neumann, diese Berichte **26**, 526 [1893].

Dihydroisoindols würde führen müssen, wenn es gelingen würde, ein tertiäres Dihydroisoindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.R$, ausfindig zu machen, in welchem der Alkylrest R weniger fest an den Stickstoff gebunden wäre, als die Ringkette mit dem Kohlenstoffskelett  .

Wie nun die Pentamethylenkette des Piperidins ihrer Länge und Struktur nach mit dem *n*-Amylrest, so ist diese Ringkette des Dihydroisoindols mit dem *o*-Xylylrest  vergleichbar. In Bezug auf letzteren zeigte sich, daß er seiner Haftfestigkeit nach zwischen dem Benzyl- und dem Methylrest steht, und daraus war zu folgern, daß *N*-Methyl-dihydroisoindol und natürlich auch *N*-Äthyl-dihydroisoindol ebenso vollständig aufgespalten werden würden, wie beispielsweise das *N*-Amyl-piperidin, daß ferner beim *N*-Benzyl-dihydroisoindol eine nicht allzu umfangreiche Entbenzylierung zu erwarten sei, daß aber das *N*-Allyl-dihydroisoindol wenn nicht vollständig, so doch in großem Umfang in *N*-Cyan-dihydroisoindol übergehen würde. Diese Voraussetzungen erwiesen sich als richtig, und die im Folgenden beschriebenen Versuche enthalten einerseits eine Bestätigung des in der Piperidinreihe bezüglich der Ringsprengung durch Bromcyan gefundenen Resultats und zeigen andererseits, wie man aus *o*-Xylylenbromid, Allylamin und Bromcyan das Dihydroisoindol zwar nicht in quantitativer Ausbeute, aber doch mit wenig Mühe aufbauen kann.

Methyl-phenyl-*o*-xylylamin, $CH_3.C_6H_4.CH_2.N(CH_3)(C_6H_5)$, und Bromcyan.

Eine Auskunft über die relative Haftfestigkeit des *o*-Xylylrestes am Stickstoff war mit großer Wahrscheinlichkeit von der Untersuchung einer einzigen tertiären Base, nämlich einer solchen mit einer Methyl- und einer Xylylgruppe zu erwarten: denn von vornherein war es wahrscheinlich, daß die Einführung einer Methylgruppe in den Benzolkern des Benzyls die Haftfestigkeit des Benzyls zwar etwas erhöhen würde, ganz entsprechend dem Ansteigen der Haftfestigkeit in der Reihe Methyl-, Äthyl-, Propyl-, andererseits aber konnte erwartet werden, daß die Erhöhung keine so bedeutende sein würde, um eine Verschiebung nach rechts vom Methyl[1]) zu bedingen. Da nun bei gleichzeitiger Anwesenheit von Benzyl und Methyl ausschließlich

[1]) In der oben angeführten Haftfestigkeitsreihe.

Benzylbromid mit Hilfe von Bromcyan gebildet wird[1]), so war bei einer xylyl- und methylhaltigen tertiären Base vorwiegend die Abspaltung von Xylylbromid und wohl ganz untergeordnet die Bildung von Methylbromid zu erwarten. Die experimentelle Prüfung, die mit *o*-Xylylmethylanilin vorgenommen wurde, bestätigte im großen ganzen die Richtigkeit dieser Voraussetzung.

Das *o*-Xylyl-methyl-anilin erhält man in einer Ausbeute von beinahe 90%, wenn man Methylanilin (1 Mol.) und *o*-Xylylbromid (1 Mol.)[2]) vermischt, das unter lebhafter Erwärmung zu einer grünen Masse erstarrende Reaktionsprodukt in Salzsäure löst, ausäthert und die mit Alkali abgeschiedene Base im Vakuum fraktioniert. Die neue Verbindung geht unter 35 mm Druck bei 200° völlig konstant als wasserhelle Flüssigkeit über, erstarrt in Eis und schmilzt bei 34°.

0.1806 g Sbst.: 0.5638 g CO_2, 0.1349 g H_2O.

$CH_3.C_6H_4.CH_2.N(CH_3)(C_6H_5)$. Ber. C 85.30, H 8.06.
Gef. » 85.44, » 8.30.

Das Pikrat ist in kaltem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 110°.

0.1532 g Sbst.: 18 ccm N (22°, 743 mm).

Ber. N 13.14. Gef. N 13.02.

Mit Bromcyan reagiert die Base bei Zimmertemperatur kaum. Erwärmt man sie aber im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbad, so findet nach ein paar Stunden vollständige Umwandlung statt, und das Gemisch verwandelt sich in eine grüne, etwas zähe Masse. Man setzt Äther zu, filtriert von einer schmierigen, in Äther unlöslichen Verbindung, die im wesentlichen das Bromhydrat der Ausgangsbase darstellt, ab, schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Säure aus, trocknet über Kaliumcarbonat und fraktioniert. Die Hauptmenge destilliert bei 110—130° (15 mm) als farblose Flüssigkeit über; dann folgt ein kleiner Nachlauf bis 150°, und schließlich steigt die Temperatur bis 200°, von wo ab bis etwa 230° der kleine Rest unter geringer Zersetzung als gelbes Öl überdestilliert. Die niedere Fraktion, welche den beißenden Geruch des Xylylbromids zeigt, stellt, wie die nähere Untersuchung zeigte, in der Tat ein Gemenge von Methylphenyl-cyanamid und ω-Brom-*o*-xylol dar. Die höhere Fraktion dürfte ihrem Siedepunkt nach als *o*-Xylyl-phenyl-cyanamid anzusprechen sein (Benzyl-phenyl-cyanamid siedet im Vakuum bei ca. 200°), konnte aber wegen der bereits erwähnten geringen Zersetzung nicht in

---

[1]) Vergl. diese Berichte **35**, 1279 [1902].

[2]) Dargestellt nach Schramm, diese Berichte **18**, 1278 [1885].

ganz analysenreinem Zustand erhalten werden. Aus ihrer geringen Quantität folgt, daß die Umsetzung

$$CH_3.C_6H_4.CH_2.N(CH_3)(C_6H_5) + BrCN \longrightarrow CH_3.C_6H_4.CH_2.N(CN)(C_6H_5) + BrCH_3$$

gegen die Umsetzung

$$CH_3.C_6H_4.CH_2.N(CH_3)(C_6H_5) + BrCN \longrightarrow CH_3.C_6H_4.CH_2Br + CH_3.N(CN)(C_6H_5)$$

zurücktritt.

Benzyl-dihydroisoindol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_7H_7$, und Bromcyan.

Das Benzyldihydroisoindol, welches bereits Scholtz (l. c.) durch Umsetzung von Benzylamin mit *o*-Xylylenbromid dargestellt hat, wird am schnellsten im Zustande absoluter Reinheit durch Destillation im Vakuum erhalten: es destilliert unter 10 mm Druck bei 185—186° als ganz farbloses Öl, welches in der Vorlage sehr bald erstarrt. Die Ausbeute an dem ganz reinen Produkt beträgt ca. 70% der Theorie. — Beim Zusammenbringen mit Bromcyan verflüssigt sich die Base, erwärmt sich, färbt sich blau, und wenn man schließlich noch ein wenig auf dem Wasserbad erwärmt, setzt sie einen dicken Brei von Krystallen ab. Durch Zusatz von Äther wird deren Abscheidung vervollständigt; sie sind schwach grüngrau gefärbt und lassen sich nur durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol, der sie in der Kälte schwer löst, von der färbenden Beimengung befreien. Rein schmilzt die Verbindung bei 220°, wird aus wäßriger Lösung durch Kalilauge unverändert wieder ausgefällt und erweist sich im Einklang damit als das quartäre, durch Hinzutritt von Brombenzyl an die Ausgangsbase entstandene Ammoniumbromid.

0.2160 g Sbst.: 0.1062 g AgBr.

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N(C_7H_7)_2Br$. Ber. Br 21.05. Gef. Br 20.92.

Die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes von Benzyl-dihydroisoindol und Bromcyan zeigt noch einen sehr deutlichen Geruch nach Benzylbromid, enthält aber nur zu einem Teil die nach der Gleichung

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_7H_7 + BrCN = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.CN + C_7H_7Br$$

gebildeten Verbindungen. Destilliert man nämlich nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum, so geht zuerst (90—95° unter 15 mm) eine kleine Menge Benzylbromid über, dann steigt die Temperatur schnell auf 180°, bei 185° verflüchtigt sich das weiter unten beschriebene *N*-Cyan-dihydroisoindol, sehr bald aber beginnt der Kolben-

inhalt sich zu zersetzen, und wenn man die Destillation unterbricht und den schwarzen, schnell fest werdenden Rückstand untersucht, dann erweist er sich stark bromhaltig. Ein quantitatives Abdestillieren des Cyan-dihydroisoindols von dem unzweifelhaft durch Aufspaltung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_7H_7 + BrCN = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.N(CN)(C_7H_7)\\CH_2Br\end{matrix}$$

gebildeten gebromten Körper läßt sich nicht durchführen, und auch die Versuche, die beiden nach dem Verjagen des Benzylbromids durch ein passendes Lösungsmittel zu trennen, verliefen resultatlos.

Allyl-dihydroisoindol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_3H_5$, und Bromcyan.

Das Allyl-dihydroisoindol kann mit etwa derselben Ausbeute wie die Benzylverbindung aus *o*-Xylylenbromid (1 Mol.) und Allylamin (3 Mol.) dargestellt werden, wenn man die Komponenten in Chloroform-Alkohol zusammenbringt, über Nacht stehen läßt, nach dem Ansäuern den Alkohol und das Chloroform mit Wasserdampf verjagt, den Rückstand alkalisch macht, ausäthert und fraktioniert. Das Allyl-dihydroisoindol siedet unter 17 mm Druck bei 125°, liefert aber infolge einer geringen Zersetzung, die es bei der Destillation erleidet, einen kleinen Nachlauf. Es besitzt einen wenig ausgeprägten Geruch und färbt sich beim Stehen gelbrot.

0.2305 g Sbst.: 0.7035 g CO_2, 0.1755 g H_2O. — 0.1875 g Sbst.: 14.8 ccm N (17°, 739 mm).

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_3H_5$. Ber. C 83.02, H 8.18, N 8.8.
Gef. » 83.24, » 8.46, » 8.9.

Mit Pikrinsäure liefert es ein öliges Pikrat, mit Jodmethyl verbindet es sich zu einem bei 131° schmelzenden, nicht hygroskopischen Jodmethylat.

0.1378 g Sbst.: 0.1067 g AgJ.

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N(C_3H_5),CH_3J$. Ber. J 42.2. Gef. J 41.85.

Mit Bromcyan reagiert es so energisch, daß die Reaktion in ätherischer Lösung unter Kühlung vorgenommen werden muß: es scheidet sich dabei im ersten Augenblick ein voluminöser, weißer Körper ab — offenbar das Additionsprodukt von BrCN an die Base —, der aber sehr schnell zusammenschrumpft und sich in einen kompakten, braunen Körper — das Bromhydrat des Allyl-dihydroisoindols — verwandelt. Die stark nach Allylbromid riechende ätherische Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers (mit dem sich auch Allylbromid verflüchtigt) ein dunkles Öl, welches bei der Destillation ein ähnliches Verhalten wie das Reaktionsprodukt aus Benzyl-

dihydroisoindol zeigt, nur mit dem Unterschied, daß die Menge des bei ca. 180° übergehenden Cyan-dihydroisoindols größer ist. Es unterscheidet sich von ihm auch dadurch, daß es beim Stehen nur partiell erstarrt: während das außerordentlich krystallisationsfreudige Cyan-dihydroisoindol fest wird, bleibt das ihm anhaftende bromhaltige Aufspaltungsprodukt in öliger Form, und durch Abpressen auf Ton läßt es sich zum großen Teil entfernen. Zur Darstellung des Cyan-dihydroisoindols verfährt man daher in der Weise, daß man die tertiäre Allylbase mit Bromcyan umsetzt, nach etwa einer Stunde filtriert, den Äther und das Allylbromid mit Wasserdampf abbläst, und das im Rückstand suspendierte, beim Erkalten zum Teil krystallinisch erstarrende Öl nach dem Abkühlen auf Ton preßt. Man erhält so eine etwas braun gefärbte Krystallmasse, welche direkt der Verseifung unterworfen werden kann. Die Ausbeute beträgt ca. 40 % der Theorie, wenn man diejenige Menge Allyl-dihydroisoindol berücksichtigt, die man aus dem bei der Reaktion gebildeten Bromhydrat wiedergewinnen kann. — Das durch Destillation im Vakuum vollends gereinigte Cyan-dihydroisoindol stellt eine in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche, schneeweiße Krystallmasse dar, die bei 80—81° schmilzt.

0.1743 g Sbst.: 0.4825 g CO_2, 0.0925 g H_2O. — 0.1103 g Sbst.: 19.2 ccm N (22°, 746 mm).

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.CN$. Ber. C 75.00, H 5.55, N 19.44.
Gef. » 75.32, » 5.88, » 19.32.

Wenn man es in der für die substituierten Cyanamide üblichen Weise durch ½—1-stündiges Kochen mit 25-prozentiger Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Alkohol zu verseifen sucht, so erhält man eine klare Lösung, die sich aber alsbald zu trüben beginnt und nach völligem Erkalten und Neutralisieren in nahezu quantitativer Ausbeute den Dihydroisoindol-harnstoff abscheidet. Derselbe ist in warmem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem dagegen sehr schwer löslich und kann leicht in ganz reiner Form selbst dann erhalten werden, wenn man ein unreines Cyanprodukt der Verseifung unterworfen hat. Der Schmelzpunkt liegt bei 183°.

0.1280 g Sbst.: 19 ccm N (18.5°, 757 mm).

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.CO.NH_2$. Ber. N 17.28. Gef. N 17.07.

Durch längeres Kochen mit Schwefelsäure, oder schneller durch Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr auf 160—170° wird der Harnstoff zum sekundären Dihydro-isoindol verseift, welches den Siedepunkt (213—214°) und die Eigenschaften der Derivate in völliger Übereinstimmung mit den bereits vorliegenden Angaben zeigte. Zur Analyse

gelangte die Benzoylverbindung, die nach dem Umkystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmp. 100°[1]) besaß.

0.1896 g Sbst.: 0.5617 g CO_2, 0.1040 g H_2O. — 0.1376 g Sbst.: 7.4 ccm N (17°, 752 mm).

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.COC_6H_5$. Ber. C 80.72, H 5.83, N 6.26.
Gef. » 80.79, » 6.07, » 6.20.

Methyl- und Äthyl-dihydroisoindol und Bromcyan.

Anders wie beim Benzyl- und Allyl-dihydroisoindol vollzieht sich die Einwirkung von Bromcyan auf die Methyl- und Äthylverbindung, von denen die erstere, die von Fränkel (l. c.) durch Destillation des Ammoniumhydroxyds $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N(CH_3)_2(OH)$ gewonnen worden ist, ganz ähnlich der Äthylverbindung[2]) auch aus *o*-Xylylenbromid und Methylamin dargestellt werden kann. Allerdings ist die Ausbeute hierbei keine befriedigende, während die Äthylverbindung in fast quantitativer Menge erhalten wird. Der äußere Verlauf der Reaktion mit Bromcyan ist genau derselbe wie beim Allylkörper; untersucht man die im Äther löslichen Produkte der Reaktion — grünlichbraune, ziemlich leicht bewegliche Öle —, dann zeigt sich, daß sie bei der Destillation keine merklichen Mengen des Cyan-dihydroisoindols liefern, sondern sich völlig zersetzen, und daß sie nach dem Verseifen beim Erkalten klar bleiben, ohne den schwer löslichen Harnstoff abzusetzen. Eigentümliche Erscheinungen beobachtet man, wenn man durch Zusatz von Alkali zu der alkoholhaltigen, sauren Verseifungsflüssigkeit die basischen Produkte zu isolieren versucht: man erhält nicht die reinen tertiären Ausgangsprodukte zurück, deren Entstehung nach dem Schema

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\,N(CN).R\\CH_2\,Br\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH.R\\CH_2\,Br\end{matrix}$$

$$\longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.R + BrH$$

man hätte erwarten sollen, sondern Basengemische, die in ziemlich weiten Grenzen (ca. 100—150° im Vakuum), zum Schluß unter geringer Zersetzung sieden und eine Zusammensetzung besitzen, die auf das Hinzutreten der Elemente des Äthylalkohols zu einem Teil des Methyl- resp. Äthyl dihydroisoindols hinweisen. Ganz ähnliche Resultate werden erhalten, wenn man Methylalkohol verwendet. Die Ver-

---

[1]) Fränkel, diese Berichte **33**, 2812 [1900].
[2]) Scholtz, diese Berichte **31**, 1706 [1898].

suche, eine einigermaßen saubere Trennung des Basengemisches zu erzielen, blieben leider trotz eines recht großen Aufwandes von Zeit und Mühe ohne rechten Erfolg. Indessen lassen die in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Versuche keinen Zweifel darüber, welcher Reaktion dieses auffallende Ergebnis zuzuschreiben ist.

---

219. O. Hinsberg: Synthetische Versuche mit *o*-Xylylencyanid.

(Eingeg. am 25. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. G. Lockemann.)

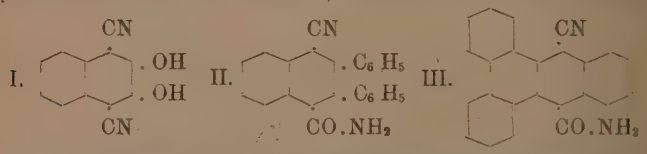
Die Methylengruppe des Benzylcyanids, $C_6H_5.CH_2.CN$, reagiert nach V. Meyer[1]) bei Gegenwart von Natriumäthylat resp. Ätznatron mit den aromatischen Aldehyden und mit Halogenalkylen[2]). Die beiden Wasserstoffatome des Methylens haben demnach unter dem Einfluß der benachbarten Cyan- und Phenylgruppe reaktive Eigenschaften erlangt.

Im *o*-Xylylencyanid müssen dementsprechend zwei reaktionsfähige Methylengruppen vorhanden sein.

Von dieser Folgerung ausgehend, habe ich das *o*-Xylylencyanid zur Synthese von Naphthalinderivaten benutzt. Diese entstehen, wenn man es bei Gegenwart von Natriumalkoholat mit *o*-Diketonen, Ketonsäureestern, Oxalsäureester usw. zusammenbringt.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . CN \\ CH_2 . CN \end{matrix} + \begin{matrix} CO . R \\ CO . R_1 \end{matrix} = C_6H_4 < \begin{matrix} CN \\ C : C . R \\ C : C . R_1 \\ CN \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Eingehender untersucht wurde bisher die Reaktion mit Oxalsäureäthyläther und mit Benzil. Ersterer liefert ein Dicyan-dioxy-naphthalin von der Formel I, letzteres ein durch Aufnahme



von 1 Mol. Wasser aus dem primär gebildeten Dicyan-diphenyl-naphthalin entstandenes halbverseiftes Produkt (II).

---

[1]) Ann. d. Chem. **250**, 125.

[2]) Dabei wird nach V. Meyer nur ein Wasserstoffatom der CH_2-Gruppe durch CH_3, $CH_2.C_6H_5$ usw. ersetzt.

Kondensiert man *o*-Xylylencyanid unter Anwendung von Natriumalkoholat mit *o*-Chinonen, so erhält man ringförmige Gebilde, welche durch lineare Anellierung[1]) zweier Benzolringe an das Ringsystem des Chinons entstanden sind. So liefert das zunächst eingehender untersuchte Phenanthrenchinon ein Derivat von der Formel III, in welchem ebenfalls im Laufe der Reaktion eine der beiden Cyangruppen zur Carbonamidgruppe verseift worden ist.

Die Reaktion scheint mir von einiger Bedeutung zu sein, da Methoden zur Synthese komplizierterer, kohlenstoffhaltiger, tertiärer Ringsysteme nicht gerade zahlreich sind.

Die Verseifung der hier beschriebenen Verbindungen zu den entsprechenden Carbonsäuren — welche weiter unter Abspaltung von Kohlensäure in die carboxylfreien Stammsubstanzen übergehen müßten — macht Schwierigkeiten.

Ich habe die Untersuchung daher vorläufig abgebrochen, da ich hoffe, mein Ziel — die Herstellung der Dicarbonsäuren — durch Verwendung von *o*-Phenylen-diessigsäureester an Stelle des Cyanids leichter erreichen zu können[2]).

1.4-Dicyan-2.3-dioxy-naphthalin (I).

1 g *o*-Xylylencyanid wird gemeinsam mit der gleichen Menge Oxalsäureäthylester in wenig reinem (98—100-proz.) Methylalkohol gelöst und mit einer Auflösung von $^1/_2$ g Natrium in 10—15 ccm Methylalkohol versetzt. Nach 8-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur gießt man die Flüssigkeit, in der sich zuweilen ein kleiner Niederschlag abgesetzt hat, in das mehrfache Volumen Wasser, verdampft bis zum Verschwinden des Alkohols und versetzt die wäßrige Lösung nach dem Filtrieren mit Salzsäure im Überschuß. Das ausfallende Cyanid wird zwei- bis dreimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Man erhält es so in Form eines sehr voluminösen, aus kleinen hellgelben Blättchen bestehenden Krystallbreies. Nach dem Trocknen bei 100° zeigt die Verbindung den Schmp. 291°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, mäßig löslich in heißem Wasser; auch von Äther wird sie aufgenommen. Mit Eisenchlorid entsteht, ähnlich wie beim 2.3-Dioxynaphthalin[3]), eine intensiv blaue Färbung.

---

[1]) Vergl. O. Hinsberg, Ann. d. Chem. **319**, 257.

[2]) Auch Dihydromukonsäureester wird sich wahrscheinlich zu derartigen Synthesen verwenden lassen.

[3]) Friedländer und Zakrzewski, diese Berichte **27**, 762 [1894].

$C_{12}H_6O_2N_2$ (bei 110° getrocknet). Ber. C 68.57, H 2.86.
Gef. » 68.55, » 3.26.

1-Cyan-2.3-diphenyl-naphthalin-4-carbonsäureamid (II).

Eine gemeinsame Auflösung von 1 g *o*-Xylylencyanid und 1.5 g Benzil in wenig Methylalkohol wird unter Umschütteln mit der Lösung von ½ g Natrium in 10 ccm Methylalkohol gemischt. Man läßt 8—10 Tage lang bei Zimmertemperatur ruhen, fügt dann etwas verdünnten Alkohol zu der Flüssigkeit und filtriert den in ihr suspendierten Niederschlag ab. Durch Auswaschen des Filterrückstandes mit verdünntem Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Reaktionsprodukt in farblosen Kryställchen, welche über 290° schmelzen. Sie sind in Wasser kaum, in Alkohol schwer löslich; auch von Chloroform werden sie aufgenommen. Verarbeitet man die Reaktionsmasse schon nach zweitägigem Stehen in der angegebenen Weise, so bekommt man ein leichter lösliches Produkt, welches bei ca. 285° schmilzt und wohl im wesentlichen aus dem Dicyanid besteht. Da es aber keinen einheitlichen Eindruck machte, wurde es nicht näher untersucht.

$C_{24}H_{16}N_2O$ (bei 110° getrocknet). Ber. C 82.80, H 4.60, N 8.04.
Gef. » 82.93, » 4.82, » 7.95.

Cyan-naphthophenanthren-carbonsäureamid (III).

Man suspendiert in einer Auflösung von 1 g *o*-Xylylenbromid in 5 ccm Methylalkohol 1.5 g sehr fein zerriebenes Phenanthrenchinon und fügt dann unter heftigem Umschwenken eine Auflösung von ½ g Natrium in 10 ccm Methylalkohol hinzu. Das sich grün färbende Gemisch läßt man unter öfterem Umschütteln 8 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Dann wird filtriert, der Filterrückstand zuerst mit verdünntem, dann mit 96-prozentigem Alkohol ausgewaschen und schließlich aus Eisessig krystallisiert. Man bekommt so gelb gefärbte haarfeine Nädelchen vom Schmp. 306°. Sie sind schwer löslich in Alkohol, etwas besser löslich in Eisessig, kaum löslich in Chloroform. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Verbindung mit gelber, beim Erwärmen in gelbrot übergehender Farbe aufgenommen. Erwärmt man sie im geschlossenen Rohr mit alkoholischer Natronlauge (1 g Natrium in 15 ccm Alkohol gelöst + 15 ccm Wasser), während 2 Stdn. auf 150°, so geht sie in ganz schwach gelb gefärbte, in allen Lösungsmitteln schwer lösliche Krystalle über. Wahrscheinlich liegt das durch Aufnahme eines zweiten Moleküls Wasser entstandene Dicarbonsäurediamid vor; die Verbindung ist noch nicht näher untersucht.

$C_{24}H_{14}N_2O$ (bei 110° getrocknet). Ber. C 83.24, H 4.06.
Gef. » 83.88, » 4.23.

Hr. Dr. G. Schöler hat mich bei diesen Versuchen aufs beste unterstützt.

Freiburg i. B.

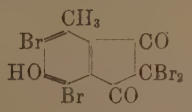
---

220. G. Rohde und G. Dorfmüller: Über die Konstitution des β-Bromcarmins.

[Aus dem Organisch-chemisch. Laborat. der K. Techn. Hochschule zu München.]

(Eingeg. am 25. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. H. Voswinckel.)

Unter den älteren Spaltungsprodukten der Carminsäure sind die beiden Bromcarmine von besonderem Interesse. Will und Leymann, welche sie zum ersten Mal erhielten [1]), ermittelten ihre empirische Zusammensetzung und stellten eine Reihe von Derivaten derselben dar, unter welchen die Methyl-dibrom-oxy-phthalsäure von besonderer Bedeutung ist [2]). Unter Berücksichtigung der Konstitution dieser Säure und der empirischen Zusammensetzung des α-Bromcarmins vermuteten W. v. Miller und Rohde in letzterem ein bromiertes Diketohydrinden von der Konstitution

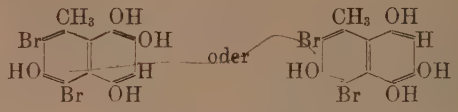


und stützten diese Ansicht durch den Nachweis, daß das α-Bromcarmin beim Kochen mit Sodalösung (neben anderweitigen Veränderungen) eine partielle Spaltung in Bromoform und Methyl-dibrom-oxy-phthalsäure erfährt [3]). Das β-Bromcarmin hingegen fassen sie als substituiertes Brom-oxy-α-naphthochinon auf. Es gelang ihnen nämlich, dasselbe in einer der Überführung von Brom-oxy-α-naphthochinon in Dibrom-diketohydrinden [4]) vergleichbaren Weise zum α-Bromcarmin abzubauen [5]); ferner lieferte es bei der Reduktion mit Zinkstaub in

---

[1]) Diese Berichte **18**, 3182 [1885].
[2]) Diese Berichte **18**, 3187 und 3191 [1885].
[3]) Diese Berichte **26**, 2663 [1893].
[4]) Zincke, diese Berichte **21**, 2381 [1888].
[5]) Diese Berichte **26**, 2653, 2667 [1893].

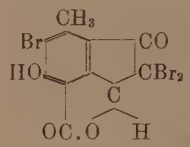
alkalischer Lösung ein Reduktionsprodukt, dessen Acetylverbindung auf die Formel



hinwies [1]).

Gegenüber der Auffassung von W. v. Miller und Rohde betrachten Liebermann und Voswinckel [2]) das β-Bromcarmin als ein Inden-Derivat.

Geht man auf diese Ansicht ein, so läßt sich, allerdings mit der Einschränkung, daß die Farbigkeit des β-Bromcarmins dadurch nicht recht erklärt wird, zunächst die von Liebermann und Voswinckel zur Diskussion gestellte Formel



in Betracht ziehen.

In dieser Beziehung erlaubte schon eine von uns dargestellte Acetylverbindung des β-Bromcarmins eine Entscheidung. Man erhält diese Verbindung, wenn man β-Bromcarmin unter Erwärmen in Essigsäureanhydrid löst und nach Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure noch einige Zeit erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich dann reichlich gelbe Nädelchen ab, die nach dem Umkrystallieren aus siedendem Benzol bei 229° schmelzen.

I. 0.1540 g Sbst.: 0.1978 g CO_2, 0.0308 g H_2O. — II. 0.1428 g Sbst.: 0.1828 g CO_2, 0.0282 g H_2O. — III. 0.1115 g Sbst.: 0.1427 g CO_2, 0.0219 g H_2O. — IV. 0.1537 g Sbst.: 0.1647 g AgBr. — V. 0.1428 g Sbst.: 0.1528 g AgBr.

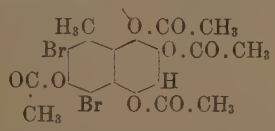
	I.	II.	III.	IV.	V.
Gef. C	35.02,	34.91,	34.90,	—	—
» H	2.22,	2.19,	2.18,	—	—
» Br	—	—	—	45.54,	45.51.

Im Gegensatz zum β-Bromcarmin ist die Acetylverbindung nicht mehr sauer. Durch Kochen mit konzentriertem, alkoholischem Kali wird sie in β-Bromcarmin zurückverwandelt.

[1]) Diese Berichte **26**, 2654 [1893].
[2]) Diese Berichte **30**, 1731 [1897]; **42**, 1922 [1909].

Aus der Zusammensetzung der Acetylverbindung ergibt sich, daß die von Liebermann und Voswinckel für das β-Bromcarmin zur Diskussion gestellte Formel nicht in Betracht kommen kann, denn die davon ableitbaren Acetylverbindungen scheiden sämtlich schon auf Grund dieser Zusammensetzung aus [1]). Aber auch die übrigen a priori noch aufstellbaren Inden-Formeln für das β-Bromcarmin sind ausgeschlossen, teils ebenfalls auf Grund der Acetylverbindung, teils auf Grund des schon erwähnten Reduktions- und Acetylierungsproduktes.

Dem letzteren Produkt hatten W. v. Miller und Rohde die Formel



beigelegt. Da sie aber bei einer späteren Darstellung der Verbindung einen wesentlich höheren Bromgehalt fanden (noch nicht veröffentlichte Beobachtung), so wiederholten wir die Darstellung abermals: 10 g β-Bromcarmin wurden mit der 20-fachen Menge Wasser und 10 g einer 20-prozentigen Natronlauge in Lösung gebracht und zu dieser Lösung unter Erwärmen weitere 90 g einer 20-prozentigen Natronlauge zugefügt, wobei ein Teil des Natriumsalzes ausfiel. Die auf 42° abgekühlte Flüssigkeit wurde unter Einleiten von Wasserstoff mit 20 g Zinkstaub versetzt und die Lösung des Reduktionsproduktes, dessen Bildung sich unter einem Farbenwechsel von Rot in Grüngelb vollzog, mitsamt dem Zinkstaub in eine gekühlte Mischung von 80 g konzentrierter Schwefelsäure und 400 g Wasser gegossen. Das als ein weißgrauer Niederschlag ausfallende Reduktionsprodukt wurde mit viel Äther aufgenommen, die ätherische Lösung nach einmaligem Waschen mit Wasser zum größten Teil abdestilliert und der Rest im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure abgedunstet. Die grau bis dunkelbraun gefärbte Substanz wurde gleich im nämlichen Kolben der Acetylierung mit 35 g geschmolzenem Natriumacetat und 70 g Essigsäureanhydrid bei 140—145° unterworfen. Nach dreistündigem Erhitzen wurde der Kolbeninhalt in viel Wasser eingetragen. Die Rohsubstanz, die größtenteils erst nach längerem Stehen fest wird und getrocknet eine grauweiße Masse darstellt (ca. 12 g), löst sich leicht in siedendem Benzol und krystallisiert daraus in haarfeinen Nädelchen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren erhält man ein rein weißes Produkt, das bei 208° schmilzt. Ausbeute 6 g.

---

[1]) Vergl. Dorfmüller: Über die Konstitution des β-Bromcarmins. Von der K. Techn. Hochschule zu München genehmigte Dissertation 1910.

I. 0.1662 g Sbst.: 0.2645 g CO_2, 0.0519 g H_2O. — II. 0.1523 g Sbst.: 0.2422 g CO_2, 0.0467 g H_2O. — III. 0.1580 g Sbst.: 0.1229 g AgBr. — IV. 0.2455 g Sbst.: 0.1937 g AgBr.

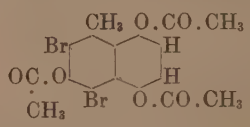
	I.	II.	III.	IV.
Gef. C	43.40,	43.37,	—	—
» H	3.46,	3.40,	—	—
» Br	—	—	33.03,	33.50.

W. v. Miller und Rohde fanden folgende, noch nicht veröffentlichte Werte:

I. 0.2417 g Sbst.: 0.3842 g CO_2, 0.0690 g H_2O. — II. 0.2463 g Sbst.: 0.3897 g CO_2, 0.0707 g H_2O. — III. 0.2506 g Sbst.: 0.3984 g CO_2, 0.0779 g H_2O. — IV. 0.1822 g Sbst.: 0.1422 g AgBr. — V. 0.1813 g Sbst.: 0.1524 g AgBr.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Gef. C	43.35,	43.15,	43.35,	—	—
» H	3.17,	3.19,	3.45,	—	—
» Br	—	—	—	33.21,	33.27.

Diese Zahlen lassen sich, wenn man gleichzeitig das Verhalten des Reduktions- und Acetylierungsproduktes berücksichtigt (vergl. weiter unten), mit einer Inden-Formel für das β-Bromcarmin nicht in Einklang bringen. Erteilt man dagegen dem β-Bromcarmin die Naphthochinon-Formel von W. v. Miller und Rohde, so gelangt man zu einer befriedigenden Deutung, wenn man bei der Reduktion nicht nur den Austausch eines Bromatoms, sondern auch eines Hydroxyls gegen Wasserstoff annimmt[1]). Die Konstitution des Reduktions- und Acetylierungsproduktes wird dann durch die Formel:



ausgedrückt.

$C_{17}H_{14}O_6Br_2$. Ber. C 43.04, H 2.95, Br 33.75.

Unterwirft man das Reduktions- und Acetylierungsprodukt der Einwirkung einer alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösung, so erfährt es gleichzeitige Verseifung und Oxydation. 2 g des Produkts wurden zu diesem Zwecke in 63 g 20-prozentiger Natronlauge suspendiert und portionsweise, unter Erwärmen bis zur Siedehitze, 31 g einer 3-prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung zugefügt. Die Verseifung und Oxydation geht unter Rotfärbung und allmählicher Abscheidung

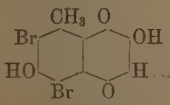
[1]) Einen analogen Austausch von Hydroxyl gegen Wasserstoff haben Zincke und Ossenbeck bei der Reduktion des Tetraoxy-naphthalins beobachtet. Ann. d. Chem. **307**, 6.

braunroter Nädelchen rasch vor sich. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und der mit wenig Wasser ausgewaschene Niederschlag in lauwarmem Wasser gelöst. Verdünnte Schwefelsäure fällt das Produkt der Verseifung und Oxydation als einen gelben Niederschlag, der roh bei 256° schmolz. Ausbeute 1 g. Er ist in siedendem Aceton mit gelber Farbe sehr schwer löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten der Lösung in orangefarbenen Prismen aus, die bei 258° schmolzen. Ausbeute 0.7 g. Die Analyse dieses Körpers lieferte Zahlen, welche darauf hinweisen, daß bei der Bildung desselben nicht nur Verseifung und Rückbildung des Chinon-Sauerstoffs, sondern gleichzeitig auch eine Sauerstoff-Aufnahme stattgefunden hat.

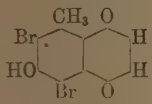
I. 0.1753 g Sbst.: 0.2374 g CO_2, 0.0340 g H_2O. — II. 0.1422 g Sbst.: 0.1914 g CO_2, 0.0280 g H_2O. — III. 0.1832 g Sbst.: 0.2468 g CO_2, 0.0462 g H_2O. — IV. 0.1207 g Sbst.: 0.1246 g AgBr. — V. 0.1577 g Sbst.: 0.1624 g AgBr.

		I.	II.	III.	IV.	V.
Gef.	C	36.93,	36.71,	36.74,	—	—
»	H	2.15,	2.18,	(2.8)	—	—
»	Br	—	—	—	43.91,	43.81.

Da nun die Eigenschaften des erhaltenen Produkts jenen des β-Bromcarmins sehr ähnlich sind und beide Verbindungen offenbar derselben Körperklasse angehören, lag der Gedanke an die Regenerierung eines Hydroxyls sehr nahe. Der Eintritt von Hydroxyl in einen Chinonkern steht ja nicht ohne Analogie da[1]). In der Tat stimmen die erhaltenen Analysenwerte ausreichend zu einer Formel, die dem Ausdruck gibt:



Ber. C 36.45, H 1.65, Br 44.19.



, der eigentlich erwartete Körper, Ber. C 38.15, H 1.73, Br 46.25.

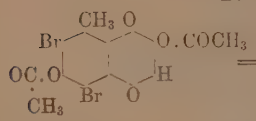
Die im Anschluß hieran durchgeführte Acetylierung dieser Verbindung und die darauffolgende Verseifung stützt die gemachten Annahmen. Die Acetylierung wurde unter Verwendung von 1.2 g Substanz mittels Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bei 100° ausgeführt. Aus der erkaltenden Lösung schieden sich reichliche Mengen grüngelber Nadeln aus, die roh bei

[1]) Korn, diese Berichte **17**, 3020 [1888]; Mylius, diese Berichte **18**, 469 [1889]; Kowalski, diese Berichte **25**, 1658 [1892].

232° und nach Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, worin sie sich schwer lösen, bei 233° schmolzen. Ausbeute 0.5 g.

I. 0.1044 g Sbst.: 0.1525 g CO_2, 0.0259 g H_2O. — II. 0.1398 g Sbst.: 0.2062 g CO_2, 0.0326 g H_2O. — III. 0.1476 g Sbst.: 0.1246 g AgBr.

	I.	II.	III.
Gef. C	39.83,	39.83,	—
» H	2.75,	2.67,	—
» Br	—	—	35.94.



$= C_{15}H_{10}O_6Br_2$. Ber. C 40.35, H 2.24, Br 35.87.

Durch Erhitzen dieser Acetylverbindung mit 20-prozentiger Natronlauge wurde das Verseifungs- und Oxydationsprodukt zurückerhalten.

Das ungewöhnliche Verhalten des β-Bromcarmins bei seiner Reduktion veranlaßte uns, unter den gleichen Verhältnissen Brom-oxy-α-naphthochinon zu reduzieren und zu acetylieren. 10 g dieser Verbindung wurden in 200 g Wasser suspendiert, mit 10 g einer 20-prozentigen Natronlauge in Lösung gebracht und weitere 90 g der 20-prozentigen Natronlauge unter Kochen zugesetzt. Die dunkelrote Lösung, aus der kein Natriumsalz ausfiel, wurde mit 20 g Zinkstaub bei 42° reduziert und nach vollendeter Reduktion, welche unter einem Farbenumschlag von Rot in Grüngelb sehr rasch eintrat, in gekühlte verdünnte Schwefelsäure gegossen. Das ausfallende, weißgraue Reduktionsprodukt wurde, wie das aus β-Bromcarmin dargestellte, isoliert und acetyliert. Die nach dem Trocknen als hellgraue, krümelige Masse erhaltene Acetylverbindung (13 g) krystallisierte aus siedendem Benzol, in dem sie leicht löslich ist, in weißen Nädelchen aus, die einen schwachen Stich ins Rosafarbene hatten und bei 159° schmolzen.

I. 0.1596 g Sbst.: 0.2957 g CO_2, 0.0563 g H_2O. — II. 0.2217 g Sbst.: 0.4096 g CO_2, 0.0717 g H_2O. — III. 0.1739 g Sbst.: 0.3217 g CO_2, 0.0576 g H_2O. — IV. 0.1479 g Sbst.: 0.2729 g CO_2, 0.0500 g H_2O. — V. 0.1909 g Sbst.: 0.0943 g AgBr. — VI. 0.1632 g Sbst.: 0.0802 g AgBr.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Gef. C	50.52,	50.38,	50.45,	50.32,	—	—
» H	3.90,	3.59,	3.68,	3.75.	—	—
» Br	—	—	—	—	21.01,	20.89.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß, abweichend vom Verhalten des β-Bromcarmins weder das Hydroxyl, noch das Bromatom bei der Reduktion des Brom-oxy-α-naphthochinons durch Wasserstoff ersetzt wurden.

$C_{16}H_{13}O_6Br$. Ber. C 50.39, H 3.41, Br 20.99.

Wir schreiben dies dem Fehlen der negativen Substituenten im 2. Kern des Bromoxynaphthochinons zu.

Wie das β-Bromcarmin nach unserer Auffassung ein substituiertes Brom-oxy-α-naphthochinon darstellt, so erblicken wir in dem Verseifungs- und Oxydationsprodukt, wie schon erwähnt, ein Derivat des Oxy-α-naphthochinons. Da nun Diehl und Merz durch Bromierung dieses Körpers Brom-oxy-α-naphthochinon erhalten haben [1]), so prüften wir, wie sich unser Produkt bei der Bromierung verhält.

0.5 g des Verseifungs- und Oxydationsprodukts wurden mit der 1 Mol. entsprechenden Menge Brom, gelöst in 10.4 ccm Eisessig, vier Stunden bei 120—125° erhitzt. Wegen der großen Kostbarkeit der Substanz kam amorphes Verseifungs- und Oxydationsprodukt (Schmp. 256° statt 258°) zur Verwendung. Es löste sich nur zum kleineren Teil in Eisessig und nach dem Erkalten blieb ein schönes, krystallisiertes, rotgelbes Produkt zurück, das jedoch lediglich krystallinisch gewordenes Ausgangsmaterial vom Schmp. 258° war. Die Lösung gab, in kaltes Wasser gegossen, nur eine sehr schwache Trübung. Da demnach anscheinend nur eine äußerst geringe Menge des Produkts umgewandelt worden war, ließen wir nunmehr auf 0.5 g desselben das 2.5-fache der berechneten Brommenge, in 11.3 ccm Eisessig gelöst, unter den früheren Bedingungen einwirken. Auch diesmal blieb der weitaus größere Teil der Substanz chemisch unverändert zurück. Die Lösung gab jedoch beim Eingießen in Wasser nicht nur eine Trübung, sondern einen Niederschlag, der unterm Mikroskop betrachtet aus feinen, kaum gefärbten Nädelchen bestand, die bei 229° schmolzen. Ausbeute 0.1 g. Aus kochendem Alkohol zweimal umkrystallisiert, stellten sie ein bräunliches Krystallisat dar vom Schmp. 239°. Bei raschem Erhitzen schmolz es bei 242°. Mit einigen Tropfen Sodalösung gekocht, entstand die charakteristische fuchsinartige Färbung, wie sie das α-Bromcarmin liefert, und zugleich trat intensiver Bromoform-Geruch auf. Es war demnach, soweit überhaupt eine Einwirkung stattgefunden hatte, sogleich α-Bromcarmin gebildet worden. Allerdings erlaubte die sehr geringe Ausbeute nicht, das Produkt völlig zu reinigen [2]).

Trotz der somit auch hier bestehenden Differenz wird für uns die Ansicht, daß das β-Bromcarmin ein Naphthochinonderivat ist, nicht erschüttert. Unterwirft man nämlich das β-Bromcarmin und das Verseifungs- und Oxydationsprodukt der Destillation mit Zinkstaub,

---

[1]) Diese Berichte 11, 1066 [1878].

[2]) Reinstes α-Bromcarmin schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 248°, bei raschem Erhitzen bei 252°.

so erhält man, ebenso wie aus dem Brom-oxy-α-naphthochinon, reichliche Mengen von Naphthalin, während das α-Bromcarmin und das Dibrom-diketohydrinden Naphthalin auch nicht in Spuren liefern[1]). Wir sind daher der Ansicht, daß die beobachteten Abweichungen sämtlich auf die Substituenten im 2. Kern des β-Bromcarmins zurückgeführt werden müssen und weisen bezüglich des Einflusses, welchen derartige Verhältnisse haben können, beispielsweise darauf hin, daß α-Methylnaphthalin im Gegensatz zum β-Bromcarmin (das Naphthalin liefert, vergl. oben) bei der Zinkstaub-Destillation seine Methylgruppe nicht abspaltet[2]).

Dem Vorstande des Organisch-chemischen Laboratoriums der Kgl. Techn. Hochschule München, Hrn. Prof. Dr. Andreas Lipp, möchten wir auch an dieser Stelle für die gütige Überlassung von Carminsäure unsern verbindlichsten Dank aussprechen.

---

221. Rudolf Pummerer: Über Isatin-anile. II. Derivate des Thionaphthenchinons[3]).

[Mitteil. aus dem Laborat. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. April 1910.)

Darstellung und Reaktionsfähigkeit der Thionaphthenchinon-2-anile.

Noch glatter als beim Indoxyl[4]) reagiert die Methylengruppe des 3-Oxy-1-thionaphthens mit aromatischen Nitrosoverbindungen, trotz der Verwendung von stärkerem Alkali bleibt nämlich hier die dort beobachtete Nebenreaktion (Bildung von Indigrot-2-anil) aus. Es entstehen neben sehr wenig Thioindigo die 2-Anile des Thionaphthenchinons, die bisher nur auf dem Umweg über das 2-Di-

---

[1]) Vergl. Dorfmüller, Dissertation S. 26 und 27.

[2]) Vergl. Dorfmüller, Dissertation S. 26.

[3]) Bezdrik, Friedländer und Königer haben das Thionaphthenchinon beschrieben, diese Berichte **41**, 227 [1908]. Ich hatte mich in der Badischen Anilin- und Sodafabrik ebenfalls mit diesem Gegenstand beschäftigt: Amer. Pat. 876839 (R. Pummerer) [14. 1. 1908]. Vergl. hierzu auch noch folgende Patente der genannten Firma: Engl. Pat. 26190 [1906], Franz. Pat. 374287, D. R.-P. 204602, 205002, 212782, 212942, ferner 213458 und 214781. Im Einverständnis mit Hrn. Prof. Friedländer teile ich im Folgenden einige Resultate mit, welche sich in dessen Publikation nicht vorfinden.

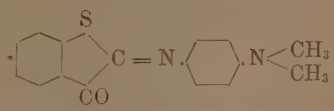
[4]) R. Pummerer und M. Goettler, diese Berichte **42**, 4296 [1909].

brom-thionaphthenchinon erhalten worden sind. Die Anilgruppe ist in diesen Substanzen sehr locker gebunden: Mit Mineralsäuren kann man äußerst bequem Thionaphthenchinon darstellen, mit reaktionsfähigen Methylengruppen tritt der Anilrest schon beim Erwärmen in Eisessiglösung leicht als Arylamin aus, so erhält man bei Verwendung von Indoxyl, 3-Oxy-1-thionaphthen, Oxindol oder Acenaphthenon die entsprechenden Indigofarbstoffe[1]). Das Thionaphthenchinon-2-oxim zeigt eine ähnliche Reaktionsfähigkeit, indem es mit Indoxyl neben Indigo den 2-Indol-2-thionaphthenindigo liefert.

Salzbildung.

Beim Isatin-*p*-dimethylamido-2-anil[1]) wurde ein Hydrat, ein gelbes Chlorhydrat und einige blaue Salze beobachtet, für die letzteren wurde in Anlehnung an ähnliche Erscheinungen bei Aminoazokörpern nach Hantzsch eine chinoide Formel für möglich gehalten. Man hätte zur Erklärung der beiden Salzreihen immerhin auch eine Wanderung des Indolimidwasserstoffs heranziehen können, deshalb war es erwünscht, daß sich auch in der Thionaphthen-Reihe die Existenz beider Salztypen nachweisen ließ, allerdings nicht an der nämlichen Substanz. Das der untersuchten Isatinververbindung isologe

Thionaphthenchinon-*p*-dimethylamido-2-anil,



bildet nur ein gelbes Chlorhydrat und eine Benzolverbindung ($+ \frac{1}{2} C_6H_6$), aber kein Hydrat und keine blauen Salze, nur die Kresollösung der roten Base ist auffallenderweise blauviolett. Beim Erhitzen schlägt die Farbe in Rot um, beim Erkalten kehrt sie zurück. Diese Farbenreaktion zeigt das entsprechende

p-Phenylamido-anil

nicht, dagegen wurden hier ein grünes Hydrat ($+ H_2O$) und ein wasserhaltiges blaues Chlorhydrat ($+ 1\frac{1}{2} HCl$) erhalten, das aber

[1]) Ähnliche Beobachtungen von P. Friedländer, vergl. Monatsh. f. Chem. **29**, 362 [1908]. Vergl. auch Ges. f. Chem. Ind. Basel, Engl. Pat. 11 760 [1906]. Hier ist zum ersten Mal diese Reaktion beim Isatin-2-anil beobachtet, aber falsch gedeutet worden.

[2]) Von diesem ist nachzutragen, daß die wäßrige Lösung des aus Chloroform umkrystallisierten blauen Chlorhydrats zwar gegen blaues Lackmuspapier neutral reagiert, aber doch von $BaCO_3$ rasch gefällt wird. Die Umwandlung des blauen Salzes in das gelbe durch Aceton ist unter dem Mikroskop hübsch zu verfolgen, sie tritt auch schon beim Verreiben mit einem feuchten Glasstab ein.

über Kali im Vakuum die Säure abgibt. Die blaue Kresollösung des Salzes reagiert mit Benzolsulfinsäure auch beim Erwärmen nur äußerst träge unter Bildung eines komplizierten braunen Produkts, bei einer chinoiden Konstitution des Salzes sollte man eigentlich prompte Anlagerung an den Diiminrest erwarten. Die Anile des Thionaphthenchinons sind sehr viel schwächere Basen als die des Isatins, die Salze werden durch Wasser und viele Lösungsmittel sofort zerlegt, ihre Kresollösungen zeigen beim Erwärmen die Farben der freien Basen, beim Abkühlen erfolgt Wiedervereinigung der Komponenten.

Ein sicheres Urteil über die Konstitution der blauen Salze oder besser Molekularverbindungen läßt sich auch jetzt noch nicht gewinnen; jedoch verdient Beachtung, daß die Fähigkeit zur Bildung blauer Salze der Hydratbildung der freien Basen parallel zu gehen scheint.

Experimentelles.

Thionaphthenchinon-2-anil.

Zur Darstellung von Thionaphthenchinon-2-anil wurden 5 g 3-Oxy-1-thionaphthen (83-prozentig) in 100 ccm heißer 10-prozentiger Natronlauge gelöst, auf 5° abgekühlt und eine Lösung von 4 g Nitrosobenzol in 50 g Sprit unter Rühren und Kühlung eingetropft. Der Niederschlag wird nach kurzem Stehen abgesaugt und mit verdünntem Sprit gewaschen. Das Rohanil (7 g) enthält nur wenig Thioindigo (0.2 g) und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wodurch man 5.3 g erste Krystallisation vom Schmp. 151—152° erhält (= 80 % d. Th.). Die Verbindung ist bereits beschrieben[1]).

Thionaphthenchinon-*p*-dimethylamido-2-anil[2]).

Darstellung. 80 g 3-Oxy-1-thionaphthen wurden in 5 l Wasser und 200 ccm Natronlauge 40° Bé. warm gelöst, dazu wurde unter gutem Rühren bei ca. 45° eine Lösung von 100 g Nitrosodimethylanilin in 500 g Alkohol zufließen gelassen. Sofort schieden sich braune Flocken ab, die sich allmählich in ein dunkelviolettes krystallinisches Pulver verwandelten. Es wurde abgekühlt, abgesaugt, mit heißem Wasser gut ausgewaschen, dann der Niederschlag auf Ton getrocknet. Ausbeute an *p*-Dimethylamidoanil 135 g (90 % der Theorie), denen noch 5 g Thioindigo (6 % der Theorie) beigemischt sind, die Trennung erfolgt durch Umkrystallisieren, ist jedoch für die Darstellung von Thionaphthenchinon nicht nötig.

Aus Benzol, das heiß ziemlich leicht löst, krystallisiert das Anil beim Abkühlen in prächtig ausgebildeten, grünrot dichroitischen

---

[1]) Bezdrik, Friedländer und Königer, diese Berichte **41**, 234 [1908]. Die Verwendung von Nitrosobenzol, siehe auch Ges. f. chem. Ind. Basel, Franz. Pat. 372627, 5. Zusatz Nr. 10385.

[2]) Dieses und die folgenden Anile siehe auch B. A. S. F.: D. R.-P. 214781.

Prismen, die ½ Molekül Krystallbenzol enthalten und wie die benzolfreie Substanz bei 176° schmelzen.

2.0385 g Sbst. verloren 0.2486 g Benzol bei 100°.

$C_{16}H_{14}OSN_2 + \frac{1}{2}C_6H_6$. Ber. Benzol 12.15, N 8.72.
Gef. » 12.19, » 8.48.

$C_{16}H_{14}OSN_2$. Ber. C 68.09, H 5.00.
Gef. » 68.40, 68.33, » 5.00, 5.11.

Alkohol löst das Anil mit etwas blauerem Ton als Benzol, nämlich rotviolett, in der Hitze leicht, schwerer kalt. Chloroform und Eisessig lösen heiß sehr leicht, Äther löst wenig. Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt Isonitril-Geruch auf. Phenol löst blauviolett. Die Salze des Anils, das Chlorhydrat wie das Oxalat, sind gelb gefärbt.

0.0591 g des über Schwefelsäure zur Konstanz getrockneten Chlorhydrats gaben 0.0269 g AgCl.

$C_{16}H_{14}OSN_2, HCl$. Ber. Cl 11.12. Gef. Cl 11.26.

Zur Darstellung des Chlorhydrats wird die Chloroformlösung der Base so lange tropfenweise mit ätherischer Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Hierzu ist ein Überschuß nötig, da Chloroform das Salz zum Teil zerlegt. Phenol löst das Salz mit grüner Farbe.

Mit 15-prozentiger Salzsäure verrieben, geht das Anil zuerst unter Salzbildung mit brauner Farbe in Lösung; nach kurzer Zeit scheidet sich die zu erwartende Menge Thionaphthenchinon in sehr reiner Form ab, die Lauge enthält *p*-Amidodimethylanilin. Diese Darstellungsmethode von Thionaphthenchinon ist äußerst bequem, da man aus alkalischen Lösungen des 3-Oxy-1-thionaphthens ohne Isolierung des letzteren das Dimethylamidoanil gewinnen kann.

Reaktion mit Methylengruppen. Kocht man eine Eisessiglösung von *p*-Dimethylamidoanil mit 3-Oxy-1-thionaphthen, so scheidet sich sehr bald Thioindigo ab. In der gleichen Weise reagieren Indoxyl und Oxindol; die Reaktionen verlaufen annähernd quantitativ unter Bildung von 2-Thionaphthen-2-bezw.-3-indolindigo[1]). Auch in indifferenten Lösungsmitteln, wie Xylol oder Naphthalin, kann man diese Kondensation vornehmen; so wurde mit Acenaphthenon als Komponente der 2-Thionaphthen-acenaphthenindigo[2]) erhalten. In diesen Reaktionen zeigt das Anil eine große Ähnlichkeit mit dem 2-Dibrom-1-thionaphthenchinon; es ist diesem jedoch vorzuziehen da es nicht Thioindigo als Nebenprodukt liefert, was sich bei der Dibromverbindung nur schwer vermeiden läßt.

---

[1]) Nomenklatur: P. Friedländer, diese Berichte **41**, 772 [1908].

[2]) Grob, diese Berichte **41**, 3331 [1908] und P. Friedländer, Monatsh. f. Chem. **29**, 386 [1908].

Das 5-Methyl-thionaphthenchinon-*p*-dimethylamido-2-anil erhält man bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf 5-Methyl-3-oxy-1-thionaphthen[1]) in gleicher Weise wie die nicht methylierte Verbindung. Grün metallglänzende Prismen vom Schmp. 200° aus Alkohol. Eine Benzolverbindung wurde bei diesem Anil nicht erhalten; das Chlorhydrat ist gelb. — 0.1176 g Sbst.: 0.2969 g CO_2, 0.0568 g H_2O.

$C_{17}H_{16}OSN_2$. Ber. C 68.87, H 5.45.
Gef. » 68.85, » 5.40.

Bei der Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren liefert diese Verbindung das 5-Methyl-thionaphthenchinon. Aus Alkohol, der heiß sehr leicht löst, krystallisiert das Chinon in braunen, unregelmäßig begrenzten Platten vom Schmp. 143—144°.

Nach derselben Methode über das Dimethylamidoamil wurden noch zwei weitere Derivate des Thionaphthenchinons: die 5-Chlorverbindung (Schmp. 148—149°) und das 7-Chlorderivat dargestellt (Schmp. 147°) und zur Synthese von Indigofarbstoffen verwendet[2]).

Thionaphthenchinon-*p*-phenylamido-2-anil.

Während eine 10 % Alkali enthaltende Lösung von Indoxyl durch *p*-Nitrosodiphenylamin zu Indigo oxydiert wird und sich dort das Anil nur in schwach alkalischer Lösung bildet, erhält man aus 3-Oxy-1-thionaphthen unter den verschiedensten Bedingungen immer das Phenylamido-2-anil des Thionaphthenchinons in annähernd quantitativer Ausbeute. Das aus Benzol umkrystallisierte Rohprodukt bildet lebhaft grün schimmernde Tafeln vom Schmp. 193°; im durchfallenden Licht zeigen sie violette Farbe.

0.1131 g Sbst.: 0.3027 g CO_2 und 0.0449 g H_2O.

$C_{20}H_{14}OSN_2$. Ber. C 72.72, H 4.27.
Gef. « 72.99, » 4.44.

In organischen Lösungsmitteln löst sich der Phenylamidokörper etwas schwerer und merkwürdigerweise mit etwas gelberem Ton als die Dimethylamidoverbindung. Von dieser unterscheidet er sich durch die Bildung eines Hydrats, das man durch Umkrystallisieren aus wässrigem Aceton in metallglänzenden grünen Prismen erhält. Beim Erhitzen auf 100° (I) oder im Vakuum (II) über Schwefelsäure geben sie das Krystallwasser ab. Bei Analyse III fand eine Substanz Verwendung, die vier Wochen an der Luft gelegen war.

0.1415 (I), 0.5266 (II), 0.4427 (III) g Substanz verloren
0.0075, 0.0278, 0.0232 g H_2O.

$C_{20}H_{14}OSN_2 + H_2O$. Ber. H_2O 5.17.
Gef. (I) 5.30, (II) 5.28, (III) 5.24.

---

[1]) Dargestellt aus *p* Tolyl-thioglykolsäure mittels Chlorsulfonsäure.

[2]) Darstellung von Küpenfarbstoffen aus Thionaphthenchinon siehe D. R. P. 204602 [1906].

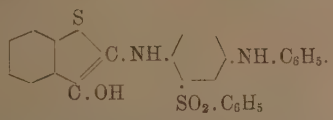
Zur Darstellung des blauen Chlorhydrates wurde die Chloroformlösung des Phenylamidoanils solange unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit mit ätherischer Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit vollkommen entfärbt war, und abgesaugt. Die Analyse des über Schwefelsäure im Vakuum zur Konstanz (2 Monate) getrockneten Produkts ergab einen Gehalt von $1^1/_2$ Mol. Salzsäure und 1 oder $1^1/_2$ Mol. Wasser. Das Salz bildet blaue Prismen, die bei 100° zu sintern beginnen und gegen 120° Zersetzung zeigen.

0.2398 g Sbst.: 0.1250 g AgCl.

$C_{20}H_{14}OSN_2 + 1^1/_2 HCl + 1^1/_2 H_2O$. Ber. Cl 12.91, Gef. Cl 12.89.
$+ 1^1/_2 HCl + 1 H_2O$. Ber. Cl 13.18.

Über Kali im Vakuum verliert das Salz ganz allmählich die Säure[1]. Man kann das Phenylamido-2-anil des Thionaphthenchinons sowohl als substituiertes Diphenylamin wie als substituiertes Thionaphthenchinon-2-anil auffassen. Letzteres gibt in Chloroformlösung mit etwas ätherischer Salzsäure versetzt nur eine schwache Farbvertiefung ohne merkliche Erwärmung, ersteres scheidet unter Erwärmung das Chlorhydrat ab; ein Überschuß von ätherischer Salzsäure erzeugt beim Phenylamidoanil kein mehrsäuriges gelbes Salz, wohl aber ein solcher von ätherischer Bromwasserstoffsäure. Eine Chloroformlösung des einfachen Anils gibt nicht mit ätherischer Salzsäure, wohl aber mit ätherischer Bromwasserstoffsäure eine rote Salzfällung. Das oben beschriebene blaue Chlorhydrat löst sich in rauchender Salzsäure gelb, in *m*-Kresol blau.

Bei einer chinoiden Konstitution des blauen Salzes sollte man erwarten, daß Benzolsulfinsäure angelagert wird unter Bildung einer Verbindung von etwa folgender Formel:



Dies wäre aber eine Leukoverbindung (siehe III. Mitteilung), deren alkalische Lösung bei Luftzutritt ein Anilsulfon liefern müßte. Nun wurde sowohl das blaue Chlorhydrat wie das freie Anil in Kresollösung mit Benzolsulfinsäure behandelt. Es findet auch in der Wärme nur träge Reaktion statt, und beim Eingießen der zu verschiedenen Zeiten entnommenen Proben in starkes Alkali konnte eine hierin lösliche Leukoverbindung nie nachgewiesen werden. Aus der schließlich braunen Kresollösung wurde durch Alkohol ein schwerlösliches braunes Produkt gefällt, das zur näheren Untersuchung nicht einlud. Jedenfalls ist der Nachweis einer chinoiden Natur der blauen Salze auf diesem Wege nicht gelungen.

Versuche mit Thionaphthenchinon-2-oxim.

Während die Anile sehr leicht verseifbar sind, ist das 2-Oxim des Thionaphthenchinons gegen verdünnte Mineralsäuren auch beim

[1]) Nach 3 Monaten war der Chlorgehalt noch 5.9 %. Es wird 3—4-mal mehr Salzsäure als Wasser abgegeben.

Kochen ziemlich beständig, wenn sich auch allmählich Diketon bildet. Dieses ist jedoch gegen kochende Mineralsäuren empfindlich; die Verseifung des Oxims führt man daher zweckmäßig unter Einleiten von Wasserdampf mittels starker Säure aus: 10 g Oxim werden in 200 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, 200 ccm Wasser zugegeben und unter Einleiten von Wasserdampf gekocht, so daß noch weitere Konzentration der Säure eintritt. Vom ersten Augenblick an geht Thionaphthenchinon über, im Kühler zu zentimeterlangen Krystallen erstarrend. Ausbeute 5.3 g, entsprechend 58 % der theoretisch berechneten Menge.

Bei der schweren Verseifbarkeit des Oxims ist es auffallend, daß die Oximgruppe schon in heißer verdünnt-essigsaurer oder schwach mineralsaurer Lösung augenblicklich mit Indoxyl reagiert. Dabei entsteht neben Indigo der 2-Indol-2-thionaphthenindigo, der dem Farbstoffgemisch durch heißes Benzol entzogen wird. 3-Oxy-1-thionaphthen reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit dem Oxim, sondern erst mit dem durch Verseifung allmählich entstehenden Thionaphthenchinon unter Bildung von 2.3-Bisthionaphthenindigo: 9 g Oxim und 7.5 g 3-Oxy-1-thionaphthen wurden in 10 l Wasser heiß gelöst, dazu 2 l konz. Salzsäure gegeben und unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers 4 Stunden gekocht. Dann waren 2.5 g des Farbstoffs abgeschieden; aus der Lauge krystallisierten beim Stehen 4.3 g unverändertes Oxim aus.

222. Rudolf Pummerer und Maximilian Göttler: Über Isatin-anile. III: Leukoverbindungen.

[Aus d. Laboratorium d. Kgl. Bayr. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. April 1910.)

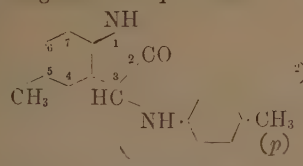
Isatin-anile als Küpenfarbstoffe.

Dioxindol, das erste faßbare Reduktionsprodukt des Isatins, ist in wäßriger Lösung ziemlich empfindlich gegen den Luftsauerstoff, der Isatin zurückbildet[1]). Ebenso oxydieren sich die Lösungen eines Reduktionsproduktes von Isatin-dianil bei Luftzutritt wieder zum Ausgangsmaterial[2]). Einen ähnlich leichten Übergang in das Isatin-anil zeigt ferner das *p*-Tolylamido-5-methyloxindol, das Duisberg als

[1]) Baeyer, diese Berichte **12**, 1309 [1879], sowie Baeyer und Knop, Ann. d. Chem. **140**, 1 [1866].

[2]) G. Heller, diese Berichte **40**, 1297 [1907].

Zwischenprodukt bei der P. J. Meyerschen Synthese von Isatin-3-anilen aus Dichlor-essigsäure und *p*-Toluidin erhalten hat[1]):



[2]).

Wir haben dieselbe Verbindung, sowie ihre Grundsubstanz, das Isatinleuko-3-anil, auf einem anderen Wege, nämlich durch Reduktion des entsprechenden Anils dargestellt und überhaupt gefunden, daß beide Reihen von Isatinanilen bei der Behandlung mit Hydrosulfit und Natronlauge regelrechte Küpen liefern. Wolle wird daraus in ziemlich waschechten Tönen angefärbt, die Isatinanile haben also Farbstoffcharakter[3]); gegen Säuren sind die Färbungen naturgemäß sehr empfindlich. Da die Isatinanile vermöge ihrer Imidogruppe etwas alkalilöslich sind, kann man sie nicht als eigentliche Küpenfarbstoffe bezeichnen, wohl dagegen die 1-Alkylisatin-2-anile und die 2-Anile des Thionaphthenchinons.

Isatin-leuko-2-anile.

Im allgemeinen wurden die Leukanile aus den Hydrosulfitküpen durch Bicarbonat gefällt; bei den Leuko-3-anilen, besonders dem Duisbergschen Körper, ist indes der Bicarbonat-Zusatz nicht unbedingt nötig, da diese Verbindungen nur sehr schwach sauren Charakter zeigen und sich zum Teil schon aus der natronalkalischen Küpe in freier Form abscheiden. Ihnen schließt sich das farblose *p*-Dimethylamido-leuko-2-anil an, hingegen ist das hellgelbe einfache Leuko-2-anil oder 2-Anilido-indoxyl in verdünntem Alkali leicht löslich. Die Leuko-2-anile, besonders die Grundsubstanz, sind als Derivate des Indoxyls sehr viel empfindlicher gegen den Luftsauerstoff als die Leuko-3-anile oder auch Indigweiß: sie müssen unter peinlichem Luftausschluß dargestellt, isoliert und getrocknet werden.

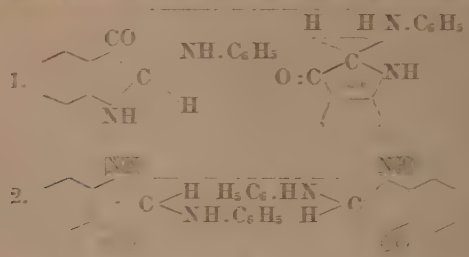
---

[1]) C. Duisberg, diese Berichte **18**, 190 [1886].

[2]) Die hier angegebene Zählweise haben wir auch für die Isatinderivate angenommen im Anschluß an die Nomenklatur der Indigofarbstoffe (P. Friedländer) und der Thionaphthenderivate (Kaiserl. Patentamt).

[3]) Das farbstoffähnliche Aussehen substituierter Isatin-3-anile haben schon Möhlau und Litter gelegentlich bemerkt, Journ. f. prakt. Chem. [2] **73**, 449 [1906]. Dort ist auch bereits das Isatin-*p*-dimethylamido-3-anil beschrieben, das wir kürzlich aus hydrolysierten Lösungen des entsprechenden 2-Anils erhalten haben, diese Berichte **42**, 4279 [1909].

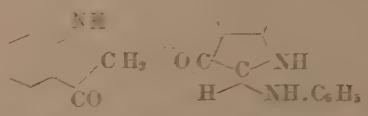
Das Isatin-leuko-2-anil, welches beim Behandeln mit Säuren unter Luftabschluß zwei eigentümliche umwandelnde Reaktionen, die in mechanischem Betrage immer mehr einander verlaufen und auf die stärkere Bindung der in 2-Stellung befindlichen Reste hinweisen: 1. es entsteht unter Abspaltung von Anilin und Wasser Indigrot-2-anil; 2. es bildet sich Indigo unter Austritt von 2 Molekülen Anilin:



Unter den verschiedensten Bedingungen: mit konzentrierter Schwefelsäure, mit verdünnter Essig- oder anderer Salzsäure, sogar mit einer 1%-prozentigen alkoholischen Lösung von Benzolsäure treten die beiden Reaktionen ein; das Maximum der Ausbeute an Indigrot wird mit verdünnter Essigsäure, in Eisessig entstand am meisten Indigo-2-anil (Ind.), auch die Gesamtausbeute nach 1 und 2 war hier am größten (76.3%).

Indigrot-2-anil.

Die alkalische Lösung von Isatinleuko-2-anil ist beim Kochen unter Luftabschluß ziemlich beständig; erhitzt man dagegen eine überschüssiges Hydroxylamin enthaltende Kalilauge, so tritt sofort Abspaltung von Anilin ein. Die Kalilauge enthält dann eine neue Leukoverbindung: das durch Reduktion hierbei entstandene Indoxyl hat nämlich mit unverändertem Leuko-2-anil unter Wasserstoffabspaltung reagiert und Leukoindigrot-2-anil geliefert:

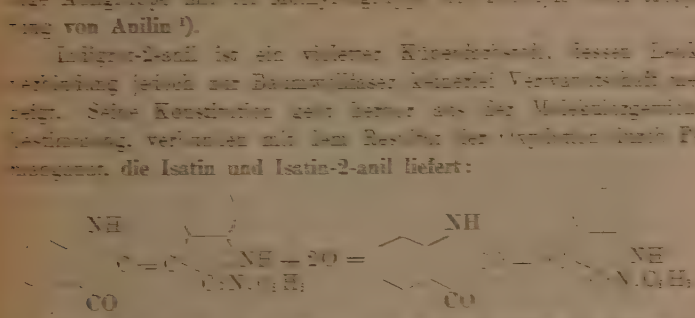


Aus äquivalenten Mengen alkalischer Lösungen von Indoxyl und Leuko-2-anil erhält man bis zu 70% der berechneten Menge an Indigrot-2-anil, das sich beim Einleiten von Luft aus der Lösung der Leukoverbindung abscheidet.

Mit dem zweiten Isatin kann man nicht immer auch die Isatin-2-anile selbst in alkalischer Lösung mit Indoxyl (oder 3-Oxy-

1-Methylnaphthol kondensieren; in Eisessig reagiert hingegen die 2-ständige Anilgruppe mit der Methylengruppe des Indoxyls unter Abspaltung von Anilin [1]).

Indigo-2-anil ist ein violetter Küpenfarbstoff, dessen Leukoverbindung jedoch nur Baumwollfaser kräftig Verwandtschaft zeigt. Seine Konstitution geht hervor aus der Molekulargewichtsbestimmung, verbunden mit dem Beweis der Oxydation durch Permanganat, die Isatin und Isatin-2-anil liefert:



Die Verseifung durch Säuren zu Indigoten gelang in diesem Fall auf Schwierigkeiten, ist jedoch bei anderen Vertretern der Küpenfarbstoffe gelungen; über einige merkwürdige Reaktionen der Indigoanile hoffen wir bald berichten zu können.

Isatin-2-anil und Schwefelammonium.

Nach Sandmeyer [2] liefert Isatin-2-anil beim Behandeln mit Schwefelammonium gleich Indigo. Schwefelwasserstoff [3] ist bei den Indigoanilen im diesem Fall ist das Auftreten von 2-Thioisatin als Zwischenprodukt nachgewiesen worden. Da [illegible] Reaktionen, wie Hydrosulfit oder Stannit, Isatin-2-anil im allgemeinen zu Leuko-2-anil reduzieren, haben wir untersucht, ob auch Schwefelammonium vielleicht primär im gleichen Sinne wirkt. Dies ist jedoch nicht der Fall, so daß man in erster Phase wohl eine Anlagerung von Schwefelammonium an die Anilgruppe annehmen muß.

Behandelt man Isatin-2-anil in alkoholischer Lösung unter Kochen vorsichtig mit verdünnter Schwefelammoniumlösung, so entsteht momentan Indoxyl. Isatinleuko-2-anil wird unter den gleichen Bedingungen nicht verändert; erst bei längerem Stehen nach Bildung von Indoxyl und Indigo ein, also kann die obige Reaktion nicht über das Leukanil führen. In der Hitze liefert die Leukoverbindung wie das Anil mit Schwefelammonium direkt Indigo in vorzüglicher quantitativer Ausbeute. Bei dieser Umsetzung lag uns die Reduktion von Indoxyl mit Nitroso-benzol [4] vorzüglich dienste ge-

[1]) Vergl. hierzu P. Friedländer, Monatsh. f. Chem. 29, 362 [1908] und ders. [illegible] Chem. Ind. Basel, E. P. 11760 [1906].

[2]) Bamberger, Ber. d. Deutsch. 2, 129 und D. R.-P. 111280 [1899].

[3]) D. R.-P. 181984 [1906] und A. Rudolphi, D. R.-P. 175428 [1906].

[4]) Bildung von Isatin-2-anil [illegible] Ber. d. Deutsch. 42, 4161 [1909].

[illegible]

Experimentelles.

I. Isatin-leuko-3-anil.

Isatin-3-anil wurde nach der Vorschrift von Engelhardt[1]) dargestellt. [illegible] in 120 ccm Sprit wurden 7.9 g reines und 2.25 g [illegible] [illegible] golgelben, derben Prismen, die nach vorherigem Sintern [illegible] Wasser löst das Anil gar nicht, n-Sodalösung erst in der Wärme. Kalte n-Natronlauge [illegible] weisses Natriumsalz aus, das jedoch durch Wasser zerlegt wird.

Zur Darstellung des Isatin-3-anils verfährt man zweckmässig folgendermaßen: 1 g Isatin wird in 10 ccm 5-prozentiger Natronlauge unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst, dann 1 g Diazoanil (B. A. S. 5.) zugegeben und die stark rotbraune Lösung in einem Strome von Stickstoff eingeleitet, der 10 ccm 5-prozentige Natronlauge enthält und mit Bromdampf gesättigt ist. Aus der abgekühlten Flüssigkeit wird durch Natronlauge das Leukanil gefällt, nach kurzem Stehen wird abgesaugt, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Aus Benzol, das auch bei mäßig hoher Temperatur die Substanz in farblosen, derben Prismen vom Schmp. 192°. Bei allen Leukoverbindungen wurde in den Schmelzpunktsapparat Kofler's[2]) eingeleitet. Die Reinheit durch [illegible] kontrolliert werden. Die Analyse des Präparates gab folgendes Resultat:

[illegible] g Subst.: [illegible] g CO_2, [illegible] g H_2O. — [illegible] g Subst.: [illegible] g CO_2, [illegible] g H_2O.

$C_{15}H_{12}ON_2$. Ber. C 74.96. H 5.40.
Gef. » 74.62, 75.13. » 5.94, 5.86.

Das Isatin-leuko-3-anil ist in Petroläther unlöslich, sehr schwer in Äther, leicht in Alkohol oder Chloroform, spielend in Aceton und Benzol, wird es leicht aufgenommen. Die konzentrierte Benzollösung [illegible] und [illegible] Lösungen [illegible] nach [illegible] Verdünnung, die Bedingungen für die Begünstigung der Oxydation durch die höhere Temperatur. In [illegible] Substanzen, wie Pyridin, [illegible] die Substanz schon in der Kälte rasch [illegible].

Zur Darstellung des Dichlorgelben Dimethylanilinleukoanils [illegible] Auch [illegible] eine [illegible] Lösung des 4-p-Dimethylamidoanilins [illegible] Lö-

[1]) Jahresbericht 1855, 541.

[illegible]

[illegible]

II. Isatinleuko-2-anile.

a) Darstellung und Beschreibung

Isatin-2-anil wurde nach der früher gegebenen Vorschrift[1] aus In- [illegible]

[illegible]

---

[1] Diese Berichte 42, 4273 [1909].

Kohlensäure gefüllten Exsiccator gebracht. Nach zweitägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure lieferte die Substanz folgende Analysenzahlen:

0.1880 g Sbst.: 0.5165 g CO_2, 0.0896 g H_2O.

$C_{14}H_{12}ON_2$. Ber. C 74.96, H 5.40.
Gef. » 74.93, » 5.33.

Die Leukoverbindung bildet hellcitronengelbe Prismen vom Schmp. 115—116°. In den üblichen Solvenzien, außer Petroläther, ist sie sehr leicht löslich; dabei tritt äußerst leicht Oxydation zu Anil ein. In feuchtem Zustand (ohne Waschen mit Petroläther) war die Isolierung der Verbindung nicht gelungen; die trockne Substanz ist jedoch in Kohlensäure-Atmosphäre ziemlich haltbar. In verdünnter Natronlauge löst sie sich in Leuchtgas-Atmosphäre leicht farblos auf; durch zwanzigprozentige Lauge wird sie in ein schwer lösliches, weißes Natriumsalz verwandelt, das in radial verwachsenen Nadeln die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllt. Dasselbe Natriumsalz scheidet sich ab, wenn man die oben angegebene Küpe mit Eiswasser abkühlt. Die Ausbeute an Leukanil kommt der berechneten nahe, da es in Wasser sehr schwer löslich ist; die Mutterlauge nebst Waschflüssigkeit lieferte nach dem Ausblasen und Absaugen des Petroläthers 0.15 g unverändertes Anil zurück, das nur etwas Indigrot-anil enthielt. Das

Isatin-*p*-dimethylamido-leuko-2-anil

erhält man aus dem bei 182° schmelzenden Anil[1]) in genau derselben Weise wie die Grundsubstanz, nur mit dem Unterschied, daß hier die Leukoverbindung schon vor dem Fällen mit Bicarbonat zum Teil auskrystallisiert. Dem Petroläther setzt man hier anfangs zweckmäßig die Hälfte seines Volumens an Äther zu. Die Substanz bildet farblose, flimmernde Blättchen vom Schmp. 150—155°, die bei der Isolierung nur schwach bräunlich anlaufen. Die Analyse lieferte folgende Werte:

0.1684 g Sbst.: 0.4446 g CO_2, 0.1002 g H_2O.

$C_{16}H_{17}ON_3$. Ber. C 71.84, H 6.40.
Gef. » 72.00, » 6.65.

Die Substanz läßt sich auch im feuchten Zustand isolieren und ist überhaupt etwas luftbeständiger als das einfache Leukanil; streicht man die Krystalle aber feucht auf Ton, so verwandeln sie sich sofort in das grüne Anilhydrat. Die üblichen Lösungsmittel lösen schwer und unter Rotfärbung, Pyridin löst leicht. Die Krystalle werden sehr

[1]) Diese Berichte **42**, 4275 [1909]. Diese Substanz löst sich in alkoholischem Kali mit grüner Farbe; unsere frühere Angabe (blau) gilt nur beim Zusatz eines Tropfens der Kalilösung, sowie für Äthylat.

schwer benetzt und lösen sich in Natronlauge auch bei tagelangem Stehen nur zum geringen Teil auf unter Bildung der Küpe.

b) Verhalten von Isatin-leuko-2-anil gegen Säuren.

Isatin-2-anil wurde, wie unter a) verküpt und in dem Vorstoß luftfrei abgesaugt; dieser war hier jedoch auf eine zweifach tubulierte Flasche aufgesetzt, von deren Boden erst ein Glasrohr in die Saugflasche führte. Nach dem Übersaugen der Hydrosulfitlauge wurde das Glasrohr hochgezogen, die Säure zum Leukanil heiß zufließen gelassen und die Reaktionsmischung durch Einstellen der Flasche in heißes Wasser $^1/_2$—1 Stunde erwärmt.

1. Beim Zufließenlassen von heißer, 15-prozentiger Salzsäure zu 1.8 g Leukanil wurden 0.5 g Indigrot-anil und 0.1 g Indigo erhalten. Mit 5-prozentiger Säure dagegen je 0.3 g Indigrotanil und Indigo. Die saure Lösung enthielt hier wie bei den folgenden Versuchen Anilin.

2. Während die Leukoverbindung beim Behandeln mit heißer Kochsalzlösung keine Veränderung zeigte, wurde durch kochende Essigsäure (12-prozentig) ein gutes Resultat erhalten. 0.85 g Leukoverbindung gaben 0.2 g Indigo und 0.15 g Indigrot-anil.

3. Eine 1.5-prozentige Lösung von Benzoesäure in kochendem Wasser lieferte aus 0.85 g Leukanil 0.15 g Indigo und 0.25 g Indigrot-anil. Der Filterrückstand blieb diesmal zähe und mußte in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt werden.

4. 0.75 g mit Petroläther getrocknete Leukoverbindung wurde mit kochendem Eisessig, dem eine Spur Essigsäureanhydrid zugesetzt war, behandelt: 0.1 g Indigo, 0.3 g Indigrot-anil.

Das unter a) beschriebene Isatin-*p*-dimethylamido-leuko-2-anil liefert bei der Behandlung mit Säuren weder Indigo noch Indigrot-anil; jedoch entsteht hierbei in geringer Menge Indigrot (0.1 g unreines Produkt aus 1.8 g Leukoverbindung). In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß das primär aus Nitrosodimethylanilin und Indoxylsäure entstehende Anil[1]) (Schmp. 105°) mit Ferrocyanwasserstoffsäure das *p*-Dimethylamido-indigrot-2-anil liefert.

Zum Vergleich wurde auch das Leuko-2-anil des Thionaphthenchinons (in analoger Weise dargestellt wie oben) auf sein Verhalten gegen Säuren geprüft. Das Rohprodukt ist in Natronlauge unter Bildung einer Küpe leicht löslich, mit Säuren zeigt es keinerlei Farbstoffbildung.

c) Verhalten von Isatin-2-anil und seiner Leukoverbindung gegen Schwefelammonium.

Während Isatin-leuko-2-anil durch kaltes Hydrosulfit-Alkali nur ganz langsam im Lauf von Wochen reduziert wird, erzeugt kaltes

[1]) loc. cit. S. 4274.

[illegible] der Natur Indoxyl.

Behandelt man [illegible] Leukoanil mit [illegible] erhält man [illegible] den Geruch von Indoxyl [illegible] Isatin-2-anil [illegible] berechnet 0.6 g.

Im Gegensatz [illegible] das Isatin-2-anil [illegible] Indoxyl [illegible] Eine Lösung von 1 g Anil in 20 ccm [illegible] wurde [illegible] mit einer [illegible] Natriumhydrosulfit-Lösung [illegible] die Farbe des Anils verschwunden war. Verbraucht wurden etwa 15 ccm, entsprechend [illegible] 4 Mol. Natriumhydrosulfit. Versuchsdauer wenige Minuten. Die Lösung enthielt [illegible] Indoxyl, das mittels Nitrosobenzol und Nitrosodimethylanilin nachgewiesen wurde. Nach der [illegible] Vorschrift[1] zur Darstellung von Indigo aus Isatin-2-anil verwendet man für 10 kg Anil [illegible] kg Natriumhydrosulfit und arbeitet in der Wärme.

III. Indigrot-2-anil.

[illegible] Verhalten von [illegible]-2-anil gegen Indoxyl.

Während [illegible]-2-anil mit einer kalten alkalischen Lösung [illegible] nur äußerst träge reagiert, findet beim Erwärmen glatte Kondensation zu Leukoindigrot-2-anil statt: eine Lösung von 1 g [illegible] wurde rasch eingetragen in eine 10-Prozent. Natronlauge enthaltende Lösung von 1.5 g Indoxylcarbonsäure [illegible] eine Stunde am Wasserbad erwärmt, abgekühlt und ausgeschüttelt. Gesamtausbeute 1.5 g, in heißem Aceton unlöslicher Rückstand 0.4 g Indigo, aus der Acetonlösung mit Wasser gefällt 1.15 g Indigrot-anil (= 76 % der Theorie).

[illegible]

---

[1] D. R.-P. 119280.

ist aber in diesem Fall viel geringer (0.7 g). Die Ausbeute an [illegible] Bildung von Indoxyl ist deshalb [illegible], weil das Öfter von Isatin-2-anil, die beim Verseifen des Hydrosulfit entstehen[1], beim Kochen einen Anteil [illegible]. Selbst eine mit Natriumamalgam angesetzte Probe [illegible] beim Kochen [illegible] ganz [illegible]. Die Reduktion von [illegible] in Indoxyl wird [illegible] mit Natriumamalgam erhitzt [illegible] (72 Std. [illegible]). Dagegen von Hydrosulfit [illegible], [illegible] sehr, [illegible] von Natriumamalgam [illegible].

b) Darstellung von Indigrot-2-anil aus Isatin-2-anil und Indoxyl.

Das Indigrot-2-anil ist uns zuerst begegnet bei der Einwirkung von Nitrosobenzol auf Indoxylsäure in alkalischer Lösung[2]. Seine Bildung unter diesen Umständen beruht auf der Reduktion von schon entstandenem Isatin-2-anil mit unveränderter Indoxylsäure unter dem Einfluß des Alkalis. Zur Darstellung von Indigrot-2-anil verfährt man am besten folgendermaßen: 9 g reine Indoxylsäure (berechnet 7.9 g) werden in 200 ccm Wasser und 100 ccm Sprit mit 10 ccm 10-proz. Natronlauge in Lösungen-Ammoniaks gelöst verdünnt und dann ein Überschuß entsprechend 2.5 g Ammoniak zugegeben. Zu dieser kochenden Lösung läßt man 10 g Isatin-2-anil in 1.0 ccm heißem Sprit unter Umschütteln zufließen. Man kocht gelinde weiter. Bei dieser Kondensation in [illegible] Natronlauge werden 7.5 g rohes Indigrot-anil erhalten. Bei 100° getrocknet: die Lauge liefert beim Ausblasen fast nur Indigo (1.0 g). Zur Entfernung von etwas Indigo wird das Rohprodukt (7.5 g) der Thesen in 50-proz. Aceton heiß aufgenommen, filtriert und die Acetonlösung entweder mit Wasser und Kochsalz gefällt oder besser im Vakuum bei 100° stark konzentriert. Die abgeschiedene Krystallmasse wird nochmals aus möglichst wenig Benzol umkrystallisiert. Man erhält so die Krystallbenzolverbindung des Indigrot-2-anils: sie bildet violette, metallglänzende, parallelogrammförmige Tafeln (A. m. 74° vom Schmp. 21° — 22°). Bei 100° wird das Benzol abgegeben. Die Analysen liefern folgende Werte:

0.1705 g Subst.: 18.4 ccm N (18°, 707 mm). — 0.2078 g bzw. 1.1[illegible] g Subst.: 0.2540 g bzw. 0.2080 g Benzol.

$C_{20}H_{12}ON_2 + C_6H_6$. Ber. N 10.11, C_6H_6 18.79.
Gef. » 10.44, » 18.57, 18.81.

[1] Eine derartige [illegible] durch Bussaugen von Luft mittels einer Capillar, [illegible] durch Tonerdehydrat dauernde Färbung durch [illegible] Isatin-anil bestehen bleibt. Dieses läßt sich [illegible] durch Zusatz einer Spur sehr verdünnter Hydrosulfitlösung verschwinden.

[2] loc. cit. S. 4270.

0.1185 g Sbst.: 0.3396 g CO_2, 0.0521 g H_2O. — 0.1346 g Sbst.: 0.3855 g CO_2, 0.0539 g H_2O. — 0.1674 g Sbst.: 0.4827 g CO_2, 0.0677 g H_2O. — 0.1671 g Sbst.: 19.5 ccm N (19°, 716 mm).

$C_{22}H_{15}ON_3$. Ber. C 78.31, H 4.48. N 12.46.
Gef. » 78.16, 78.10, 78.64, » 4.91, 4.37, 4.52, » 12.62.

Kryoskop. Molekulargewichtsbestimmung in Äthylenbromid.
K = 117.9.

45.75 g Äthylenbromid;	Sbst. 0.2167 g.	Depression:	0.181°.
	0.3344 »	» :	0.261°.
50.37 » » »	0.2139 »	» :	0.146°.
	0.3513 »	» :	0.254°.

$C_{22}H_{15}ON_3$. Ber. 337. Gef. 308, 330, 342, 323.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, merklich löslich in Äther, leicht in heißem Benzol oder Aceton, spielend in Pyridin. Mit Hydrosulfit und Natronlauge erwärmt, liefert der Farbstoff eine schwach gelbliche Küpe, aus der Wolle in violetten Tönen angefärbt wird. Aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, erhält man das Anil in Form eines blauen Chlorhydrats: büschelförmig verwachsene, haarfeine Nadeln vom Schmp. 245°, unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure, löslich in viel heißem Wasser. Die Analyse des Chlorhydrats gab folgende Zahlen:

0.2064 g Sbst.: 0.0778 g AgCl.

$C_{22}H_{15}ON_3, HCl$. Ber. Cl 9.44. Gef. Cl 9.32.

c) Oxydation mit Permanganat.

1 g Indigrot-2-anil wurde in 20 ccm Eisessig gelöst und unter mäßiger Kühlung eine wäßrige Lösung von 0.4 g Kaliumpermanganat eingetropft (ber. 0.37 g = 2 O). Die Eisessiglösung nahm die rotbraune Farbe des Isatin-2-anils an, ohne viel Braunstein abzuscheiden. Nach dem Abfiltrieren von etwas Braunstein wurde mit Bicarbonat neutralisiert und mit Benzol ausgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete Benzollösung hinterließ beim Konzentrieren im Vakuum (bei 40°) Isatin-2-anil (0.1 g), das durch Schmelzpunkt und Reaktionen identifiziert wurde. Die wäßrige Lösung wurde wiederholt ausgeäthert, der Äther hinterließ beim Abdunsten reines Isatin (0.5 g).

223. Otto Dimroth: Über den Farbstoff des Kermes.

[Aus dem Chem. Laboratorium d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 26. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. H. Voswinckel.)

Unsere Kenntnisse über den in früheren Zeiten außerordentlich viel gebrauchten Farbstoff[1]) der Kermes-Schildläuse sind ungemein dürftig. Von besonderem Interesse ist die Frage, ob er mit der Carminsäure strukturell verwandt sei, worauf die Ähnlichkeit der tinktoriellen Eigenschaften, sowie besonders die große Übereinstimmung der Absorptionsspektren hindeutet.

In reinem und krystallisiertem Zustand hat R. Heise[2]) den Kermesfarbstoff — er soll im Folgenden Kermessäure genannt werden — isoliert, ihn spektroskopisch untersucht und Angaben über die Löslichkeit in verschiedenen Solvenzien gemacht, jedoch keine weiteren Experimente damit angestellt und keine Analysen ausgeführt.

Den Anstoß zu der vorliegenden Untersuchung gab mir unter anderem die Notiz Heises, daß die Kermessäure, im Gegensatz zur Carminsäure, in Äther löslich ist. Setzte man Analogie in der Konstitution voraus, so durfte man daraus die Vermutung ableiten, daß ihr Molekül kleiner sein und vor allem nicht die zahlreichen Hydroxylgruppen enthalten werde, die die Erforschung der Struktur der Carminsäure so sehr erschweren. Diese Erwartung hat sich bestätigt.

Kermessäure und Carminsäure sind zweifellos Glieder einer Farbstoffgruppe, und zwar ist die Kermessäure weniger kompliziert. Sie besitzt die Formel $C_{18}H_{12}O_9$ und enthält nur 4 acetylierbare Hydroxylgruppen, während in die Carminsäure von der Formel $C_{22}H_{22}O_{13}$ sich 6, vielleicht sogar 8 Acetylgruppen einführen lassen. Die Aufklärung der Konstitution der Kermessäure wird also voraussichtlich etwas weniger Schwierigkeiten bereiten und doch zugleich einen Einblick in den Bau der Carminsäure gestatten.

Die Darstellung der reinen Substanz ist nicht absonderlich mühsam; leider ist der Farbstoffgehalt der käuflichen Droge recht klein, er übersteigt kaum 1 %. Dafür entschädigt aber die vorzügliche Krystallisationsfähigkeit der Kermessäure und die ihrer Derivate.

In dieser Mitteilung wird, abgesehen von dem zunächst notwendigen analytischen Material, über Abbauversuche berichtet, welche zu denselben Spaltstücken führen, die man aus der Carmin-

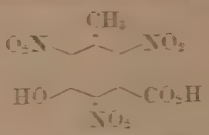
---

[1]) Vergl. W. v. Miller, Alte und neue Farbstoffe. Bayerisches Industrie- u. Gewerbeblatt **1882**, 73.

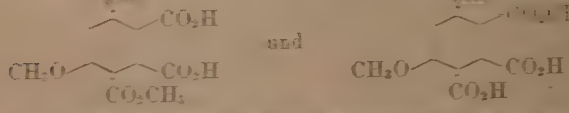
[2]) Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt **1895**, 513.

[illegible] die Strukturähnlichkeit der beiden Farbstoffe liefern.

[illegible] liefert Nitro-[illegible]säure.



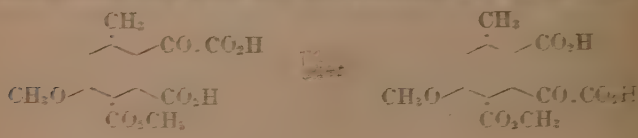
Das dritte Äquivalent der Carminsäure. Die Oxydation eines Trimethylderivates ergibt demnach 2 Säuren, nämlich eine zweibasische, 2 Methylgruppen enthaltende Säure $C_{10}H_{12}O_7$, die ich schon früher aus dem Dimethylätheder der Carminsäure mit Salpetersäure erhalten hatte und nicht anderes ist als ein Methyl-oxychinolinbis-[illegible]-methylester, denn sie liefert beim Kochen mit [illegible] Kohlensäure. Für ihre Konstitution kommen, da sie beim Trimethyl-ätherester entsteht, nur die beiden Formeln



in Betracht, [illegible] die erstere bevorzugt, da sie sich mit den übrigen Abbauprodukten der Carminsäure: Brenzcatechin, Carminazarin besser in Einklang bringen läßt.

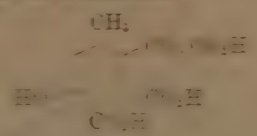
[illegible] wie auch die Oxyisosäure, eine freie Carboxylgruppe, die bei der Behandlung mit Methylsulfat verestert wird. Dieser bewirkt völlig das Verhalten der Kermesäure bei der Schmelzung. Die Säure, welche ein Äquivalent Metall enthält, [illegible] mit der [illegible] Farbe der freien Kermesäure erst wenn sich auch die chemischen Hydroxylgruppen an der Salzbildung beteiligen, erfolgt ein Farbenumschlag nach Violett.

Die [illegible], [illegible] zweibasische und zwei Methoxyle enthaltende Säure, die bei der Oxydation des Kermesäure-trimethylätheters entsteht, besitzt die Formel $C_9H_{12}O_7$. Mit Phenylhydrazin läßt sich in ihr das Vorhandensein einer Carbonylgruppe nachweisen; in der Weiterverarbeitung mit Kaliumpermanganat gibt sie glatt M[illegible]-[illegible]-methylester. Demnach ist sie ein Zwischenprodukt und kann nur eine Ketosäure von der Formel



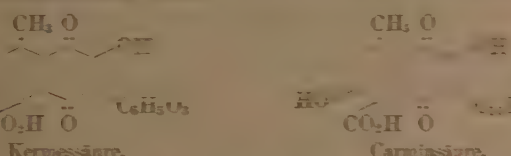
oder

sein. Die erstere ist wahrscheinlich richtiger, da ja die Abspaltung des Carminsäurerestes von mir die vorgebildete methylierte Säure ergeben würde. Mit welcher ist die Konstitution



wahrscheinlich gemacht bei.

Es muß vorläufig offen bleiben, ob auch durch weitere Untersuchungen die Struktur der Kermessäure sicher zu erschließen. Daß unter Umständen die Ausbeute, die ich über die Konstitution der Carminsäure erhielt, [illegible], so wird man dann [illegible] Gelegenheit haben, wenigstens die Ursache der [illegible] Farbstoffe demonstrieren zu können.



Kermessäure. Carminsäure.

Der Rest $C_6H_5O_3$ ist unter den etwas energischen Bedingungen, unter welchen die Verseifung des Kermessäure-trimethylätheres vorgenommen wurde, verschwunden.

Eine symmetrische, aus 1 Oxybenzoesäure-Rest bestehende Konstitution, wie sie O. Liebermann für die Carminsäure vermutet, ist für die Kermessäure schon der Zusammensetzung nach ausgeschlossen. Auch für die Carminsäure ist sie recht unwahrscheinlich; denn bei der oxydativen Spaltung des Carminsäure-dimethylätheres zu Methyl-oxybenzoesäure-methylester müßte eine Methoxylgruppe im Kern in Ortho-Stellung zu der zweiten Hydroxylgruppe stehen, die aber nicht methyliert ist. Bei der Oxydation mit salpetersaurer Natronlauge gelang es nicht, diese so leicht zu erkennende Substanz zu **gefunden werden.**

Experimenteller Teil.

Isolierung der Kermessäure.

Zur Darstellung des Farbstoffes aus dem Kermes wurde die Extraktion von Heller in einer Perkolator ausgeführt. Die Kermeskörner, die wir in Portionen von 5 kg zunächst in einem Zerkleinerungsgerät in 100 Stunden mit Äther behandelt, um das in reichlicher Quantität vorhandene

[1] Diese Berichte **42**, 1611 (1909). [2] Diese Berichte **42**, 1611 (1909).

Fett zu entfernen. Farbstoff geht dabei nicht in nennenswerter Menge in Lösung, wohl aber wird ein Teil des Wachses herausgelöst, das dann, da es in Äther ziemlich schwer löslich ist, im Extraktionskolben wieder auskrystallisiert. Wir erhielten etwa 100 g Wachs und 600—650 g ungereinigtes Fett als Ätherrückstand.

Aus dem extrahierten Material wird darauf der Äther abdestilliert und das Pulver mit $3^1/_2$ l ca. 14-prozentiger, ätherischer Salzsäure durchfeuchtet über Nacht stehen gelassen. Dadurch wird der Farbstoff, der im Kermes zweifellos in Form eines Salzes vorhanden ist, in Freiheit gesetzt. Wir füllten die Masse dann wieder in den Extraktionsapparat und setzten die Äther-Behandlung fort, bis die Lösung fast farblos abläuft, was wiederum etwa 100 Stunden dauert.

Die Kermessäure findet sich zum Teil in der ätherischen Lösung, zum anderen Teil mit einer gewissen Quantität Wachs am Boden des Extraktionskolbens auskrystallisiert. Man saugt ab und behandelt die beiden Anteile für sich. Zur Trennung vom Wachs wird das Ungelöste mit Alkohol ausgekocht. Dabei geht mit der Kermessäure eine geringe Menge Wachs in Lösung, die beim Stehen wieder auskrystallisiert. Man entfernt dies und fällt die Kermessäure aus der alkoholischen Lösung mit 50—60 ccm einer doppeltnormalen, wäßrigen Natriumacetatlösung als braunrotes, saures Natriumsalz aus. Dies wird abgesaugt, mit heißem Wasser übergossen, durch Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht und siedend heiß mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Die Kermessäure krystallisiert alsdann in schönen, ziegelroten Nädelchen aus; sie wird am nächsten Tage abgenutscht und mit verdünnter Salzsäure, schließlich mit etwas Wasser gewaschen. Der so gewonnene Teil des Farbstoffes ist von vorzüglicher Reinheit und für alle Zwecke der weiteren Verarbeitung ohne weiteres geeignet.

Zur Isolierung des zweiten Teiles, der sich in der Ätherlösung befindet, schüttelt man diese mit 250 ccm Natriumacetatlösung durch. Im Äther bleibt dann ein anderer Farbstoff gelöst, der diesem eine graubraune Farbe verleiht, während die Kermessäure von der Natriumacetatlösung aufgenommen wird und alsbald als schwer lösliches, durch Verunreinigungen dunkel gefärbtes Natriumsalz auskrystallisiert. Man saugt es ab, wäscht mit Natriumacetatlösung, hierauf mit Alkohol und Äther und isoliert den Farbstoff in der oben beschriebenen Weise. Diese Portion ist jedoch weniger rein und besitzt eine mehr bräunliche Farbe; man löst sie nochmals in Alkohol und fällt wiederum mit Natriumacetat aus; eventuell krystallisiert man die freie Farbsäure noch aus verdünntem Methylalkohol um.

Wir erhielten aus dem uns zur Verfügung stehenden Material, das wir von der Firma Gehe & Co. in Dresden bezogen, je 50—55 g Farbstoff aus je 5 kg.

Die Kermessäure unterscheidet sich von der Carminsäure sehr wesentlich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse; sie ist schwer löslich, doch nicht unlöslich in kaltem Wasser und verleiht diesem eine gelbstichig rote Farbe; aus heißem Wasser, in dem sie sich etwas reichlicher löst, krystallisiert sie in sehr feinen Nädelchen. Zu-

satz von Salzsäure verringert die Löslichkeit. Sie löst sich sehr leicht in Methyl- und Äthylalkohol, mäßig leicht in Äther, ist unlöslich in Benzol und Chloroform. In Eisessig, der etwas Wasser enthält, löst sie sich in der Hitze leicht und krystallisiert beim Erkalten sehr schön in zu Büscheln gruppierten Nadeln. Auch aus verdünntem Alkohol läßt sie sich gut umkrystallisieren.

Im Schmelzpunktröhrchen färbt sie sich etwa von 250° an unter Zersetzung dunkler, ohne zu schmelzen; bei stärkerem Erhitzen verhält sie sich ganz ähnlich wie Carminsäure: sie bläht sich unter Gasentwicklung stark auf und gibt unter Hinterlassung von sehr viel Kohle eine sehr kleine Menge eines roten Sublimates, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit stumpf blauer, in Natronlauge mit carmoisinroter Farbe auflöst.

Kermessäure löst sich unzersetzt in konzentrierter Schwefelsäure mit violettroter Farbe, deren Spektrum[1]) dem der Carminsäure sehr ähnlich ist — Absorptionsstreifen bei etwa 500 und bei 545 $\mu\mu$. Wie nach den Beobachtungen von R. Schmidt Farbe und Spektrum der Oxyanthrachinone durch Zusatz von Borsäure zu der schwefelsauren Lösung stark modifiziert werden[2]), indem sich Borsäureester der Oxyanthrachinone bilden, so bewirkt auch bei den Farbstoffen der Carminsäuregruppen die Borsäure eine auffällige Veränderung der Farbe.

Die rosarote Lösung der Carminsäure und die mehr ins Violette spielende Farbe der Kermessäure in konzentrierter Schwefelsäure schlagen dadurch in Blau um, zugleich treten im Absorptionsspektrum zwei neue, sehr charakteristische Absorptionsstreifen im Grüngelb und Orange bei etwa 570 und 630 $\mu\mu$ auf.

Eine wäßrige Suspension der Kermessäure löst sich auf Zusatz von Natriumbicarbonat je nach der Menge desselben mit ziegelroter bis violettroter Farbe; Natronlauge läßt den violetten Ton viel klarer hervortreten. Die alkalische Lösung ist von der Alkalifarbe der Carminsäure nicht zu unterscheiden. Auch verdünntes Natriumacetat löst leicht unter Bildung des sauren Salzes.

Kermessäure färbt Wolle aus saurem Bade mit orangeroter Farbe an, ohne daß jedoch das Bad entfärbt wird; die Ausfärbung auf Zinnbeize ist scharlachrot, weniger blaustichig als die Carminsäurefärbung; mit Thonerde gebeizte Wolle wird prächtig bordeaux gefärbt.

Zur Analyse wurde die Kermessäure zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; die Analysen III und IV sind mit einer Probe ausgeführt

---

[1]) Eine genaue Charakterisierung der Spektren soll später bei einem Bericht über die Laccainsäure, den Farbstoff des Stocklacks, gegeben werden.

[2]) Zusammenstellung bei Formanek, Untersuchung der Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, S. 206 [1908].

worden, die nochmals aus Essigsäure umkrystallisiert war. Beide Präparate hinterließen bei die Verbrennung keine wägbare Menge Asche. Man trocknete die Substanz bei 120° zur Gewichtskonstanz und verbrannte mit Bleichromat.

I. 0.2337 g Sbst.: 0.4978 g CO_2, 0.0711 g H_2O. — II. 0.2824 g Sbst.: 0.6040 g CO_2, 0.0807 g H_2O. — III. 0.2274 g Sbst.: 0.4865 g CO_2, 0.0657 g H_2O. — IV. 0.2500 g Sbst.: 0.5336 g CO_2, 0.0691 g H_2O.

$C_{18}H_{12}O_9$. Ber. C 58.06, H 3.25.
Gef. « 58.09, 58.33, 58.34, 58.21, » 3.40, 3.19, 3.23, 3.09.

Die Prüfung der Kermessäure nach der Zeiselschen Methode ergab die Abwesenheit von Methoxylgruppen.

Salze der Kermessäure.

Die Kermessäure bildet mehrere Reihen von Salzen, von denen vorläufig nur einige wenige untersucht wurden, so weit es für die Feststellung der Zusammensetzung der Kermessäure nötig war.

Durch Titration läßt sich die Salzbildung gut verfolgen. Fügt man zu einer verdünnt-alkoholischen Lösung des Farbstoffes $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge, so ändert sich die ziegelrote Farbe der Lösung nicht, bis ein Molekül Kalilauge verbraucht ist. Die Absättigung der Carboxylgruppe verursacht also keine Verschiebung der Nuance. Gibt man dann weiter Kalilauge zu, so wird die Lösung deutlich dunkler, und der Ton ist bordeauxrot, bis nahezu 2 Moleküle Kalilauge zugesetzt sind. Erst dann tritt die violette Farbe klar hervor. Die Umschläge sind besonders bei Anwendung von Vergleichslösungen recht deutlich, doch nicht so scharf, daß sie eine quantitative Titration erlaubten.

Ein Dinatriumsalz, $C_{18}H_{10}O_9Na_2$, erhält man als fein krystallinisches, rotbraunes Pulver, wenn man zu einer Auflösung von 1.5 g Kermessäure in 40 ccm Alkohol in der Hitze eine Lösung von 1.5 g krystallisiertem Natriumacetat in 15 ccm verdünntem Alkohol zugibt. Es löst sich reichlich in Wasser mit violettroter Farbe. Zur Analyse wurde es mit verdünntem Alkohol und Äther gewaschen, nochmals in heißem Wasser gelöst und in der Siedehitze mit Alkohol gefällt.

0.2366 g Sbst.: 0.0818 g Na_2SO_4. — 0.1719 g Sbst.: 0.0595 g Na_2SO_4.

$C_{18}H_{10}O_9Na_2$. Ber. Na 11.07. Gef. Na 11.21, 11.22.

Bariumsalz, $(C_{18}H_{11}O_9)_2Ba$. 1 g Kermessäure wurde in einer Mischung von 150 g Eisessig mit 25 ccm Wasser heiß gelöst; dazu gab man in der Siedehitze eine Auflösung von 1 g Bariumacetat in 25 ccm Wasser. Beim Erkalten der filtrierten Lösung krystallisiert das Salz in braunen, zu sehr charakteristischen Kreuzen gruppierten Stäbchen aus. Es enthält Krystallwasser, das im Vakuum der Quecksilberpumpe bei 130° langsam entweicht. Nach erreichter Gewichtskonstanz gaben:

0.2830 g Sbst.: 0.0752 g $BaSO_4$. — 0.2228 g Sbst.: 0.0578 g $BaSO_4$.

$(C_{18}H_{11}O_9)_2Ba$. Ber. Ba 15.62. Gef. Ba 15.64, 15.27.

Ein violettes basisches Bariumsalz fällt aus einer wäßrigen Lösung von Kermessäure mit überschüssigem Barytwasser aus.

Die Salze mit organischen Basen krystallisieren beim Zusammengeben in alkoholischer Lösung aus: das Anilinsalz in kleinen Prismen, das *p*-Toluidinsalz in lanzettförmigen zugespitzten Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind.

Tetraacetylverbindung, $C_{18}H_8O_5(CO\,CH_3)_4$. 1 g Kermessäure wird mit 25 g Essigsäureanhydrid und 1 g wasserfreiem Natriumacetat ca. ¼ Stunde gekocht, bis die Farbe in Gelb übergegangen ist. Hierauf kühlt man ab und gibt die Lösung auf Eis. Nach längerem Stehen scheiden sich gelbe Nädelchen aus, die aus Eisessig umkrystallisiert werden. Sie färben sich bei 220—230° rot und schmelzen bei 245° zu einem roten Tropfen. Die Acetylverbindung ist unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in Benzol, löslich in heißem Alkohol. Als Carbonsäure löst sie sich leicht in Natriumbicarbonat mit gelber Farbe. Die Acetylgruppen werden durch Alkali schon in der Kälte rasch abgespalten, und die Farbe wird violett; Säure fällt alsdann die Kermessäure wieder aus.

Zur Analyse wurde die Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.2267 g Sbst.: 0.4781 g CO_2, 0.0755 g H_2O.

$C_{26}H_{20}O_{13}$. Ber. C 57.77, H 3.72.
Gef. » 57.52, » 3.73.

Zur Acetylbestimmung verseift man mit überschüssiger kohlensäurefreier Natronlauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre in der Wärme, destilliert nach der Übersättigung mit Phosphorsäure die Essigsäure mit Wasserdampf ab und bestimmt dieselbe durch Titration.

0.3511 g Sbst. verbrauchten 27.5 ccm $^n/_{10}$-KOH, berechnet 26.5 ccm.

Methylierung der Kermessäure.

Je nach den Arbeitsbedingungen lassen sich mehrere Methylierungsstufen erhalten. Ein Trimethylderivat, das wir genauer untersuchten, läßt sich bequem nach folgender Methode darstellen.

3 g Kermessäure wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und in eine heiße Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Alkohol unter Umrühren eingegossen. Das ausfallende dunkelbraune Kaliumsalz wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol, Äther und Toluol ausgewaschen, schließlich in 70 ccm Toluol suspendiert und mit 15 g Methylsulfat am Rückflußkühler gekocht. Die nach dem Erkalten auskrystallisierte Methylverbindung wird abfiltriert und mit einer 15-prozentigen Lösung von Kaliumcarbonat in der Wärme digeriert. Ein kleiner Teil, bestehend aus unverändertem Ausgangsmaterial und niedrigeren Methylierungsstufen, geht dabei mit rotvioletter Farbe in Lösung, während die Trimethyl-kermessäure als sehr schwer lösliches, bräunlich-orangefarbenes Salz zurückbleibt. Man zerlegt es mit warmer verdünnter Salzsäure und krystallisiert aus einer reichlichen Menge Eisessig um.

Kermessäure-trimethyläther bildet lange, zu Büscheln angeordnete Nadeln von orangeroter Farbe, die bei 310° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt destillieren. Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Borsäure in Blau umschlägt. Beide Lösungen zeigen den charakteristischen Absorptionsstreifen der Kermessäure bei 500 $\mu\mu$, die violette Lösung außerdem einen schwachen Streifen um 540 $\mu\mu$, die borsäurehaltige Lösung zwei breite Absorptionsbanden um 550 und 630 $\mu\mu$. Mit Kaliumcarbonat entsteht das schon erwähnte Salz, das in der Hitze mit rotvioletter Farbe nur sehr schwer in Lösung geht. Mit Kaliumbicarbonat findet keine Salzbildung statt, die Carboxylgruppe ist demnach verestert. Durch langes Kochen mit verdünnter Natronlauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre erfolgt Verseifung zu einer Substanz, die der Kermessäure sehr nahe steht.

Der Kermessäure-trimethyläther wurde zur Analyse im Exsiccator bei Zimmertemperatur getrocknet; beim Erhitzen im Vakuum auf 100° erfolgt dann keine weitere Gewichtsabnahme.

0.2272 g Sbst.: 0.5086 g CO_2; 0.0911 g H_2O. — 0.2500 g Sbst. nach Zeisel: 0.4530 g AgJ. — 0.2043 g Sbst.: 0.364 g AgJ.

$C_{21}H_{18}O_9$. Ber. C 60.85, H 4.38, CH_3 10.87,
Gef. » 61.06, » 4.48, » 11.57, 11.40.

Die Methoxylbestimmung erfordert einen Zusatz von Essigsäureanhydrid, da sonst die Substanz ungelöst zusammenklumpt und sich zum Teil der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure entzieht.

Reduktion der Kermessäure mit Jodwasserstoffsäure.

Die violette, ammoniakalische Lösung der Kermessäure wird durch Zinkstaub rasch reduziert. Man kann dabei deutlich zwei Phasen unterscheiden. Die erste Reduktionsstufe hat eine bräunliche Farbe und oxydiert sich an der Luft sehr rasch wieder zu Kermessäure zurück. Reduziert man energischer, so wird die Farbe gelber und die Fähigkeit zur Autoxydation geringer. Carminsäure verhält sich ganz ähnlich. Über diese Reduktionsprodukte wird später berichtet werden.

Auch durch Jodwasserstoffsäure werden Carminsäure und Kermessäure leicht reduziert. 2 g Kermessäure werden in 20 ccm Eisessig suspendiert und mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 2.0 20—25 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Sie geht in Lösung, und beim Erkalten scheiden sich braunrote, aus kleinen Prismen bestehende Kryställchen ab, die beim trocknen Erhitzen viel Jod abgeben, also ein Perjodid vorstellen. Mit wäßriger, schwefliger Säure läßt sich das Jod herausnehmen, und man erhält eine blaß gefärbte Substanz, die sich in Natronlauge mit braunroter Farbe löst und sich

leicht oxydiert. Löst man das Perjodid in wenig Alkohol und gibt etwa das halbe Volum Benzol zu, so wirkt das Jod oxydierend, und es krystallisieren nach einigen Tagen braune, zu Drusen vereinigte Stäbchen aus, die Krystallbenzol enthalten. Durch Krystallisation aus 80-prozentiger Essigsäure erhält man prächtige, rote Nadeln, die sich bei etwa 275°, ohne zu schmelzen, zersetzen und bei stärkerem Erhitzen aufblähen und verkohlen. Diese Substanz enthält ein Atom Sauerstoff weniger als die Kermessäure. Zur Analyse wurde sie bei 100° im Vakuum der Quecksilberpumpe zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie verliert dabei Krystallessigsäure und färbt sich dunkler.

0.2029 g Sbst.: 0.4516 g CO_2, 0.0610 g H_2O. — 0.1844 g Sbst.: 0.4089 g CO_2, 0.0563 g H_2O.

$C_{18}H_{12}O_8$. Ber. C 60.65, H 3.40.
Gef. » 60.70, 60.48. » 3.36, 3.41.

Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Natriumbicarbonat mit intensiv roter Farbe, die auf Zusatz von Natronlauge in stumpf blau umschlägt. Die Farbe in konzentrierter Schwefelsäure ist ein klares Violett. Das Spektrum der schwefelsauren Lösung unterscheidet sich von der ähnlichen, nur etwas stumpfer violetten Lösung der Trimethylkermessäure sehr charakteristisch. Insbesondere fehlt der Absorptionsstreifen bei 500 $\mu\mu$.

Reduziert man die rote Substanz in 80-prozentiger Essigsäure mit Zinkstaub, so verblaßt die Lösung zu hellgelb, und beim Erkalten krystallisieren gelbe Stäbchen, die sich in Natriumbicarbonat mit gelber Farbe lösen. Luftsauerstoff oxydiert diese in alkalischer Lösung rasch und erzeugt das Ausgangsprodukt wieder zurück.

Oxydation der Kermessäure mit Salpetersäure.

1 g Farbstoff wurde portionenweise in 10 ccm warme konzentrierte Salpetersäure eingetragen. Es findet sofort lebhafte Reaktion statt. Sodann kochte man noch kurze Zeit, bis die Farbe hell wurde, und engte die Lösung am Wasserbad ein. Beim Erkalten krystalllsiert Nitro-coccussäure aus und wird durch Krystallisation aus Wasser gereinigt. Eigenschaften und Analyse erwiesen die Identität.

0.2416 g Sbst.. 32.2 ccm N (22°, 716.5 mm).

$C_8H_5O_9N_3$. Ber. N 14.68. Gef. N 14.99.

Die Mutterlauge enthält eine reichliche Menge Oxalsäure.

Oxydation des Kermessäure-trimethyläthers.

Als Ausgangsmaterial wurde ein nicht umkrystallisiertes Präparat verwendet, das aus dem schwer löslichen Kaliumsalz durch Ansäuern und Absaugen hergestellt wurde. Da es sich in sehr fein verteiltem

Zustande befindet, ist es der Oxydation leicht zugänglich und wird von Kaliumpermanganat schon in der Kälte angegriffen; doch umhüllt der sich ausscheidende Braunstein bald die Partikelchen der Substanz, so daß sich ein erheblicher Teil der Oxydation entzieht. Um diesen Übelstand zu vermeiden, haben wir in der Folge die Oxydation in der Hitze ausgeführt.

15.7 g des Methyläthers werden in einer Lösung von 9 g Kaliumcarbonat in 350 ccm heißem Wasser suspendiert und unter kräftigem Turbinieren bei Wasserbadtemperatur fein gepulvertes Kaliumpermanganat zugesetzt, bis die Farbe des Oxydationsmittels nur mehr langsam verschwindet. Man verbraucht dazu 55 g Kaliumpermanganat. Nach dem Erkalten leitet man Schwefeldioxyd ein, bis der Braunstein verschwunden ist, und setzt rauchende Salzsäure zu. Nach einigem Stehen krystallisiert neben Chlorkalium etwas Methyl-cochenillessäureester aus. Die Lösung wird mit viel Äther erschöpfend ausgeschüttelt, der Äther getrocknet und abdestilliert.

Es hinterbleibt ein dickflüssiger, fast farbloser Sirup, den man mit einer reichlichen Menge Chloroform durchrührt. Nach eintägigem Stehen sind reichlich Krystalle ausgeschieden, die im wesentlichen aus Methyl-cochenillesäure-methylester bestehen, dem noch etwas Oxalsäure beigemengt ist.

Die erste Portion dieser Estersäure wird zur Trennung von Chlorkalium mit Essigester ausgezogen und mit Ligroin gefällt. Die zweite Portion krystallisiert man aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure um, wobei die Oxalsäure in der Mutterlauge bleibt.

Methylcochenillesäure-monomethyläther ist mäßig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in der Hitze und krystallisiert daraus in farblosen Tafeln. Sehr charakteristisch ist das auch in heißem Wasser schwer lösliche Bariumsalz, das auf Zusatz von Baryt zu der heißen wäßrigen Lösung in glänzenden Schüppchen, bei größerer Verdünnung in flachen Tafeln, auskrystallisiert. Die Säure löst sich sehr leicht in Alkohol, reichlich in Äther und Essigester, fast gar nicht in Benzol und Chloroform. Auch aus einem Gemisch von Essigester und Benzol läßt sie sich gut umkrystallisieren.

Sie schmilzt unter Anhydridbildung; der Schmelzpunkt ist infolgedessen sehr von der Art des Erhitzens abhängig. In ein auf 160° erwärmtes Bad eingetaucht und dann nicht allzu langsam erhitzt, schmilzt sie bei 178—180°, doch beginnt schon bei 170° Sinterung. Zur Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0.2763 g Sbst.: 0.5430 g CO_2, 0.1123 g H_2O. — II. 0.2133 g Sbst.: 0.4212 g CO_2, 0.0891 g H_2O.

0.2904 g Sbst. (Zeiselsche Methoxylbestimmung): 0.5119 g AgJ. — 0.2198 g Sbst.: 0.3825 g AgJ.

$C_{12}H_{12}O_7$. Ber. C 53.71, H 4.51, CH_3 11.10.
Gef. » 53.60, 53.86, » 4.55, 4.67, » 11.27, 11.13.

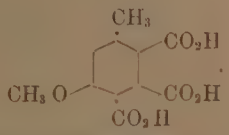
Titration (Indicator Phenolphthalein) 0.1617 g Sbst.: 11.8 ccm $^n/_{10}$-KOH.
Ber. 12.0 ccm.

Die Analyse I ist mit einem aus Kermessäure-trimethyläther dargestellten Präparat ausgeführt, das Material zu den übrigen Analysen stammt aus Carminsäure-dimethyläther.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt im Schwefelsäurebad verloren 1.5071 g Sbst. 0.1055 g = 7.0 %: berechnet für 1 Mol. H_2O 6.72 %.

Das so dargestellte Anhydrid krystallisiert aus Ligroin in Spießen, die bei 149° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser wird die Säure regeneriert.

Methyläther-cochenillesäure,



Kocht man den Methylcochenillesäure-monomethylester mit der 20-fachen Menge 25-proz. Kalilauge 1 Stunde am Rückflußkühler, so wird die Carbomethoxylgruppe verseift. Aus der angesäuerten Lösung erhält man die Säure durch Ausäthern. Sie krystallisiert aus wäßriger Lösung auf Zusatz von Salzsäure in kleinen, an den Enden verdickten Stäbchen oder in kugelförmigen Aggregaten. Dem Rohprodukt scheint eine Spur Cochenillesäure beigemengt zu sein, wie man aus der schwachen Eisenchlorid-Reaktion schließen darf[1]). Die auskrystallisierte Säure färbt sich nicht mehr auf Zusatz von Eisenchlorid.

Die Methyläther-cochenillesäure löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwerer in verdünnter Salzsäure, mäßig leicht in Äther, schwer in Benzol, reichlich in siedendem Eisessig. Wie bei dem Monomethylester schwankt der Schmelzpunkt sehr je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens. Bei 190° in das Bad eingetaucht, sintert sie bei 198° und schmilzt unter Aufschäumen bei 200°. Bei langsamem Erhitzen findet man erheblich höhere Schmelzpunkte, da sich wahrscheinlich vorher Kohlendioxyd abspaltet. Zur Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

---

[1]) Nach Landau, diese Berichte 33, 2446 [1900] soll auffallender Weise der Methylcochenillesäure-trimethylester beim Behandeln mit Alkalien oder Barytwasser bis zur Cochenillesäure verseift werden.

0.1974 g Sbst.: 0.3775 g CO_2, 0.0714 g H_2O. — 0.1579 g Sbst.: 0.1463 g AgJ (Zeisel).

$C_{11}H_{10}O_7$. Ber. C 51.95, H 3.97, CH_3 5.89.
Gef. » 52.15, » 4.05. » 5.93.

Titration (Indicator Phenolphthalein): 0.2615 g Sbst.: 30.5 ccm $^n/_{10}$-KOH: ber. 30.7.

Das Bariumsalz der Methyläther-cochenillesäure ist leicht löslich in Wasser; auf Zusatz von Alkohol krystallisiert es in Nädelchen aus.

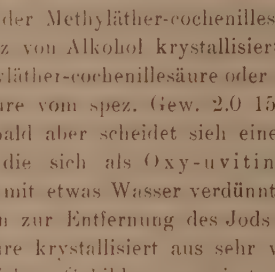
Kocht man Methyläther-cochenillesäure oder ihren Monomethylester mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 2.0 15—20 Minuten, so löst sie sich zuerst auf, bald aber scheidet sich eine neue äußerst schwer lösliche Säure aus, die sich als Oxy-uvitinsäure erwies. Nach dem Erkalten wurde mit etwas Wasser verdünnt, abgesaugt, nochmals mit Wasser und dann zur Entfernung des Jods mit schwefliger Säure gewaschen. Die Säure krystallisiert aus sehr viel heißem Wasser in feinen, zu moosähnlichen Gebilden gruppierten Nädelchen, löst sich leicht in Alkohol und färbt sich mit Eisenchlorid dunkelrotbraun. Der Schmp. 290° stimmt mit den Angaben der Literatur überein. Zur Sicherheit wurde sie titriert.

0.1908 g Sbst. verbrauchten 19.6 ccm $^n/_{10}$-KOH; ber. 19.5.

Ein Teil der primär gebildeten Cochenillesäure hat also eine Carboxylgruppe verloren; nach Liebermann und Voswinckel[1]) erhält man auch durch Erhitzen mit Wasser auf 170° aus Cochenillesäure Oxy-uvitinsäure.

Aus der jodwasserstoffsauren Mutterlauge gewinnt man durch Eindampfen eine zweite, viel leichter lösliche Säure, die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert wurde und sich als Cochenillesäure vom Schmp. 224—225° erwies.

Dimethyläther der Kresotin-glyoxyldicarbonsäure.



Die bei der Aufarbeitung der Oxydation erhaltene Chloroformlösung, aus welcher der Methyl-cochenillesäureester sich abgeschieden hat, hinterläßt beim Verdunsten einen dicken Sirup, welcher keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Neutralisiert man ihn mit heißem, ziemlich konzentriertem Barytwasser, so erhält man ein gut krystalli-

[1]) Diese Berichte **30**, 1733 [1907].

sierendes Bariumsalz, das aus essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurde. Die daraus in Freiheit gesetzte und durch Ausäthern isolierte Säure war wiederum ölig, erstarrte aber bei Berührung mit verdünnter Salzsäure nach einiger Zeit. Sie läßt sich am besten aus warmer verdünnter Salzsäure umkrystallisiren und scheidet sich daraus bei längerem Stehen in weißen Tafeln oder Stäbchen aus, die manchmal sternförmig gruppiert sind. Die Substanz enthält Krystallwasser, das im Vakuum über Phosphorpentoxyd abgegeben wird. Die wasserfreie Säure ist sehr hygroskopisch, worauf bei der Analyse Rücksicht zu nehmen ist. Das Hydrat schmilzt bei 86°, die wasserfreie Substanz bei 108—110°.

0.2201 g Sbst.: 0.4258 g CO_2, 0.0847 g H_2O. — Methoxylbestimmung: 0.1288 g Sbst.: 0.1955 g AgJ.

$C_{13}H_{12}O_8$. Ber. C 52.68, H 4.08, CH_3 10.13.
Gef. » 52.76, » 4.30, » 9.69.

Titration: 0.1749 g Sbst.: 11.65 ccm $^n/_{10}$-KOH; berechnet für zweibasisch 11.8.

Eine alkoholische, mit Phenylhydrazin versetzte Lösung der Säure gibt nach kurzer Zeit reichliche Krystallisation. Man krystallisiert diese Substanz aus Alkohol um und erhält auf diese Weise fast farblose, zu Büscheln vereinigte Stäbchen, die bei 183° schmelzen. Wie bei der nicht methylierten Kresotinglyoxyl-dicarbonsäure [1]) ist das Reaktionsprodukt das Phenylhydrazinsalz eines Phenylhydrazons. Das als Salz gebundene Phenylhydrazin läßt sich der alkalischen Lösung durch Ausäthern entziehen.

0.2466 g Sbst.: 0.5459 g CO_2, 0.1201 g H_2O. — 0.2233 g Sbst.: 22.3 ccm N (20°, 712.5 mm).

$C_{19}H_{18}O_7N_2 + C_6H_8N_2$. Ber. C 60.68, H 5.30, N 11.36.
Gef. » 60.37, » 5.45, » 10.91.

Der Dimethyläther der Kresotinglyoxyl-dicarbonsäure wird in Sodalösung von Permanganat in der Kälte langsam, bei Wasserbadtemperatur rasch oxydiert. Zur Oxydation verwandten wir soviel Kaliumpermanganat, als 2 Äquivalenten Sauerstoff entspricht, lösten den Braunstein mit schwefliger Säure und ätherten die Lösung aus.

Das Oxydationsprodukt zeigte den Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse des Methyl-cochenillesäure-monomethylesters und gab mit Baryt das charakteristische schwer, lösliche Bariumsalz.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 1624 [1909].

Hrn. Dr. F. Heß, der mich bei dieser Untersuchung mit viel Eifer und Geschick unterstützt hat, spreche ich meinen besten Dank aus.

Anhang:

Oxydation des Carminsäure-dimethylesters mit Salpetersäure.

Den folgenden Versuch hatte ich gemeinsam mit Hrn. Dr. Hamburger schon zur Zeit meiner ersten Publikation über Carminsäure ausgeführt; inzwischen ist der Carminsäuredimethyläther von C. und H. Liebermann[1]) beschrieben worden. Wir haben ihren Angaben nicht viel zuzusetzen. Wir fanden es zweckmäßig, die Methylierung bei sehr gelinder Wärme vorzunehmen und das Methylsulfat, sowie die nötige Menge Natronlauge portionenweise zuzugeben. Die mit Säure ausgefällte Substanz wurde zur Analyse aus sehr viel siedendem Wasser umkrystallisiert — mikroskopische Kryställchen von undeutlicher Form — und im Vakuum bei 60° getrocknet. Wie die meisten Carminsäurederivate ist sie sehr hygroskopisch.

0.3496 g Sbst.: 0.7109 g CO_2, 0.1632 g H_2O. — Methoxylbestimmung: 0.2500 g Sbst.: 0.2214 g AgJ.

$C_{24}H_{26}O_{13}$. Ber. C 55.15, H 5.02, CH_3 5.75.
Gef. » 55.46, » 5.22, » 5.66.

6 g dieses Äthers wurden in 40 ccm reine Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur allmählich eingetragen, wobei sofort lebhafte Oxydation erfolgte und dann noch einige Zeit erwärmt. Die rötlich braune Lösung wurde zur Trockne verdampft. Den gelbbraunen, etwas teigigen Rückstand rührte man mit Wasser an und extrahierte mit einer nicht zu großen Menge Äther. Der Verdampfungsrückstand der Ätherlösung wurde mit heißem Wasser aufgenommen, von einer kleinen Menge Harz filtriert und mit heißgesättigter Barytlösung neutralisiert. Es fällt sofort das Bariumsalz des Methyl-cochenillesäure-monomethylesters (3.5 g) aus, das man nach dem Erkalten absaugt und mit etwas kaltem Wasser auswäscht.

Aus der Mutterlauge erhält man durch Eindampfen und Ausfällen mit Alkohol eine erhebliche Menge (8 g) des leicht löslichen Bariumsalzes der Methyl-cochenillesäure. Eine weitere Quantität dieser Säure, die aus der wäßrigen Lösung ziemlich schwer in Äther geht, ist in der ausgeätherten wäßrigen Lösung vorhanden. Beim Neutralisiren mit Baryt fällt eine reichliche Menge oxalsaures Barium aus; aus dem eingeengten und mit Alkohol versetzten Filtrat gewinnt man alsdann das methylcochenillesaure Barium. Die Methylcochenillesäure ist jedenfalls aus ihrem Methylester durch die verseifende Wirkung der Salpetersäure gebildet worden.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 1926 [1909].

Die beiden Säuren sind schon oben beschrieben worden; zuzufügen ist nur, daß die bei der Oxydation des Carminsäure-dimethyläthers mit Salpetersäure gewonnenen Produkte mit einer gelb färbenden Beimengung verunreinigt sind, von der man sie durch Behandeln mit Tierkohle in schwach salzsaurer Lösung leicht befreien kann.

224. Rudolf Pummerer: Über Phenylsulfoxy-essigsäure. (II.)

[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. April 1910.)

Thiophenol-Spaltung.

Phenylsulfoxy-essigsäure wird beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren glatt in Thiophenol und Glyoxylsäure gespalten [1]). Derselbe Zerfall läßt sich auch in der Kälte mittels 50-prozentiger Schwefelsäure im Lauf von etwa einer Woche herbeizuführen; unter diesen Bedingungen reagieren jedoch die Spaltstücke mit einander unter Mercaptalbildung: es entsteht Dithiodiphenyl-essigsäure, die sich zum großen Teil (63 % der Theorie) aus der Flüssigkeit abscheidet.

Um den Geltungsbereich der bei der Phenylsulfoxy-essigsäure aufgefundenen Spaltungsreaktion festzustellen, habe ich einige nahe verwandte Sulfoxyde in dieser Richtung untersucht. Analog, wenn auch etwas schwerer, gelingt die Spaltung der α-Phenylsulfoxy-propionsäure, hier entsteht neben Thiophenol Brenztraubensäure:

$$C_6H_5.SO.CH(CH_3).COOH = C_6H_5.SH + CH_3.CO.COOH.$$

Dagegen schon beim Phenyl-benzyl-sulfoxyd läßt sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine ähnlich leichte Spaltung nicht mehr erzielen [2]).

α-Wanderung des Essigsäurerestes.

Aus Phenylsulfoxy-essigsäure wurde bei Einwirkung von Brom- bezw. Chlorwasserstoffsäure die p-Brom- bezw. α-Chlor-phenyl-thioglykolsäure erhalten. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, welche Stelle ein halogenfreies Anion aufsuchen würde. Da Phenylsulfoxy-essigsäure selbst mit Essigsäureanhydrid komplizierter reagiert, wurde ihr Ester untersucht. Die Reindarstellung dieses ersten β-Sulf-

[1]) I. Mitteilung, diese Berichte **42**, 2282 [1909].

[2]) Ebensowenig beim Dibenzylsulfoxyd, das dagegen nach Smythe mit stärkeren Mitteln (verd. Schwefelsäure bei 200° oder Kochen mit Essigsäureanhydrid) gespalten wird. Journ. Chem. Soc. **1909**, 349.

oxyesters, der in unreinem Zustand sehr zur Thiophenol-Spaltung neigt, gelang schließlich mit Hülfe einer Chlorcalciumverbindung[1]). Phenylsulfoxy-essigester reagiert mit Essigsäureanhydrid schon in der Kälte ausschließlich unter Wanderung des Acetatrestes in die α-Stellung:

$$C_6H_5.SO.CH_2.CO_2C_2H_5 \longrightarrow C_6H_5.S.\underset{\underset{O.CO.CH_3}{|}}{CH}.CO_2C_2H_5$$

Aus dem α-Acetoxy-phenylthioglykolsäureester wird zum Unterschied vom Sulfoxyester und von kernsubstituierten Phenylthioglykolsäureestern durch alkoholisches Kali sehr leicht Thiophenol gebildet. Dafür, daß nicht irgend ein Derivat des vierwertigen Schwefels vorliegt, spricht die Unlöslichkeit in rauchender Salzsäure, die Löslichkeit in Petroläther und endlich eine den Sulfiden eigentümliche Farbenreaktion mit Chloranil[2]).

Phenylsulfoxy-essigsäure selbst reagiert mit Essigsäureanhydrid ähnlich; es wird jedoch beim Erwärmen Kohlensäure abgespalten, und ich erhielt — bisher allerdings nur in etwa 20 % der berechneten Menge — Phenylthio-methylacetat: $C_6H_5.S.CH_2.O.OC.CH_3$.

In guter Ausbeute entsteht dieser Ester bei einer anderen, ebenfalls unter Kohlensäure-Entwicklung verlaufenden Reaktion, nämlich beim Kochen von Phenylthioglykolsäure mit Bleisuperoxyd und Eisesssig. Da diese Reagenzien Benzylsulfid zum Sulfoxyd oxydieren, ist es möglich, daß auch hier eine Reaktion der nascierenden Phenylsulfoxy-essigsäure vorliegt. Fertige Phenylsulfoxy-essigsäure liefert jedoch beim Kochen mit Eisessig kein Phenylthiomethylacetat, sondern erleidet die Thiophenol-Spaltung; nach zwölfstündigem Kochen war durch Wiedervereinigung der Spaltstücke in 78 % Ausbeute Dithiodiphenyl-essigsäure gebildet worden.

Natrium-phenylthioglykolsäureester.

Sowohl die auffallend leicht stattfindende Thiophenol-Spaltung der Phenylsulfoxy-essigsäure, wie die Erscheinung der α-Wanderung von Säureresten muß man wohl auf das Vorhandensein einer besonders

[1]) Vergl. die Quecksilberchloridverbindung des Phenylen-1.4-dimethylsulfoxyds, Th. Zincke und W. Frohneberg, diese Berichte **42**, 2721 [1909].

[2]) Diphenyl- und Methylphenylsulfid lösen diese Substanz mit tiefroter Farbe auf, Phenylthioglykolsäureester orangerot, die α-Chlor- und α-Acetoxyverbindung orangegelb. Diese Farbe zeigen auch die Lösungen in aliphatischen Sulfiden. Methylphenylsulfid löst auch Chinon orangegelb. Vergl. hierzu die Beobachtungen von Schlenk und Knorr, Ann. d. Chem. **368**, 278 [1909]; H. Haakh, diese Berichte **42**, 4594 [1909]; A. Werner, diese Berichte **42**, 4324 [1909].

reaktionsfähigen Methylengruppe zurückführen. Diese verrät sich außerdem noch durch die Reaktion mit Natrium.

Fünfprozentige Ätherlösungen von Phenylsulfoxy-essigester und Phenylthioglykolsäureester reagieren mit Natrium unter Wasserstoffentwicklung, lebhafter der Sulfoxyester; allein hier lieferte die Alkylierung ein Gemisch, das Thiophenol-methyläther enthielt, aus dem aber ein homologer Sulfoxyester bis jetzt auch mittels Chlorcalcium nicht isoliert werden konnte. Dagegen erhält man aus der Natriumverbindung des Sulfidesters durch Methylieren neben etwas Thiophenolmethyläther den α-Phenyl-thiomilchsäureester:

$$C_6H_5.S.CH(Na).CO_2.C_2H_5 + JCH_3 = JNa + C_6H_5.S.CH(CH_3).CO_2C_2H_5.$$

Der Phenylthioglykolsäureester ist also ähnlich wie der Phenylsulfon-essigester[1]) den β-Ketonsäureestern vergleichbar; die Bildung eines beständigen Natriumsalzes beweist die negative Natur der Phenylthiogruppe[2]). Eine ähnliche Alkylierung des Phenoxy-essigesters ist nicht gelungen.

Allgemeines über Sulfoxyde.

Die von Smythe gemachte Annahme der Tautomerie des Benzylsulfoxyds im Sinne der Formeln $.\overset{\overset{O}{\cdot\cdot}}{S}.CH_2. \rightleftharpoons .\overset{\overset{OH}{\cdot}}{S}.CH.$ ist von mir schon früher aus valenzchemischen Gründen als sehr unwahrscheinlich bezeichnet worden[3]). Dagegen habe ich bereits damals bei der Phenylsulfoxy-essigsäure zur Erklärung der α-Wanderung eine intermediär entstehende »Sulfenium«-verbindung vom Typus $.\overset{\overset{X}{\cdot}}{S}:CH.$ angenommen, wobei X Hydroxyl oder Säurereste bedeutet.

Inzwischen haben Fromm und Erfurt das α-Oxy-benzylsulfid dargestellt und so die Smythesche Auffassung der Tautomerie experimentell widerlegt, da sich diese Verbindung, wie zu erwarten war, nicht in Benzylsulfoxyd umlagert. Meiner Betrachtung über das mög-

---

[1]) Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] **60**, 96 [1899]. Vergl. auch die Arbeiten von J. Troeger.

[2]) Als diese Abhandlung bereits der Redaktion eingesandt war, erschien die Arbeit von O. Hinsberg, der beide Methylengruppen des Thiodiglykolsäureesters mit α-Dicarbonylverbindungen zu Thiophenderivaten kondensiert hat, diese Berichte **43**, 901 [1910]. Der Thiodiglykolsäureester scheint nach den dortigen Angaben zur Bildung einer beständigen Natriumverbindung nicht befähigt zu sein.

[3]) loc. cit. 2286.

[illegible] sich diese Autoren [illegible] während ich aber auch jetzt noch ein sofortiges Abmaudern der [illegible] Reaktion [illegible] Abwanderung [illegible] und glaubten, daß [illegible] Sulfoxyde [illegible] wegzuwerfen sind.

[illegible]

[illegible] Sulfoxyde, [illegible] SO_2Cl_2, [illegible] Phosphorpentachlorid [illegible] Chloraluminium und Chlorcalcium durchaus den Oxoniumverbindungen [illegible] Dagegen [illegible] Ferricyanid. Die Zusammensetzung der von Krystallwasser [illegible] $(R_2S)_2Fe_2(CN)_6$, [illegible] die Elemente des Wassers [illegible] Sulfoxyde [illegible] der Ansicht [illegible]

Die Anlagerung, [illegible] der Unbeständigkeit der Sulfoxyde gegen [illegible] Wasserstoffatome [illegible] Versuche über die Beständigkeit der Sulfoxyde [illegible] Bei den Sulfoxyden ist es in keinem Falle gelungen, [illegible] Anlagerung [illegible] Bromwasserstoffsäure eine Abspaltung von [illegible] Sulfoxyd [illegible] Es wurden Diäthylsulfoxyd, Benzylphenylsulfoxyd und [illegible] im langsamen Kohlendioxydstrom [illegible] Sulfoxyde [illegible] Temperatur 50—270°. Auch die Beständigkeit der Sulfoxyde gegen [illegible]

[illegible] Sulfoxyde [illegible] Bromwasserstoffsäure [illegible] Ber. deutsch. Chem. Ges. 39, 436 [1906].

[illegible] Ann. d. Chem. 144, 145 [1867].

[illegible] von H. A. E. Parson und K. Ott, diese Berichte 40, 4934 [1907].

[illegible] Kohlenoxyd [illegible] Sauerstoff-Abspaltung herbeiführen.

Beide Reduktionsmittel ist ebenfalls groß: so lassen sich z. B. Lösungen von Benzylsulfoxyd in dreiprozentiger Natronlauge nach [illegible] Kochen mit Hydrosulfit das Sulfoxyd unverändert zurück.

Die Darstellung von Sulfoxyden wurde zuerst von Saytzeff durch Einleiten von Schwefel mit Jodwasserstoffsäure bewirkt. Eine dieser Methode sehr verwandte und sie vielleicht erklärende Reaktion stare ich in der Einwirkung nitroser Gase auf Sulfide kennen. Salpetersäure wirkt in Anwendung nur zum Teil ein, jedoch man aber in eine wässrige ätherische Lösung von Benzylsulfid Salpetersäure etc. so [illegible] im Laufe weniger Minuten die berechnete Menge des Sulfoxyds aus. Wahrscheinlich [illegible] Additionsprodukt von nitroser Gase an die Sulfide [illegible] Jodwasserstoffsäure, wie bei der Phenylthioglykolsäure ein gewisses [illegible] Additionsprodukt [illegible] unter Gasentwicklung in Phenylsulfoxyessigsäure übergeht. Auch aus [illegible] Phenylbenzylsulfid wird durch nitroser Gase [illegible] Sulfoxyd [illegible] Stehen das Sulfoxyd [illegible]. Die Salpetersäure-Methode zur Darstellung von Sulfoxyden gestattet die Verwendung mannigfacher Lösungsmittel und ist sehr billig. In den meisten Fällen wird jedoch die neuere Wasserstoffsuperoxyd-Methode[1] den Vorzug verdienen.

Experimentelles.

I. Darstellung von Sulfoxyden. a) mittels nitroser Gase.

1. Phenyl-sulfoxyl-essigsäure.

[illegible] Lösung von Phenylthioglykolsäure [illegible] Eisessig [illegible] Lösung [illegible] Phenylsulfoxyessigsäure in Äther [illegible] Stehen [illegible] Kristallisation ein. Man [illegible] Nach [illegible] Sulfoxyd in Phenylsulfoxyessigsäure [illegible]. Nach [illegible] Kristallisation beginnt, [illegible] Äthylacetat [illegible] Aus 54 g Phenylthioglykolsäure in 70 ccm [illegible] war 26 g. In dem Filtrate [illegible] Lösungsmittel [illegible] Phenylsulfoxyessigsäure [illegible] Schwefelkohlenstoff [illegible] Unterschied von Phenylthioglykolsäure.

[1] Wohlbrück, Ber. Berichte 41, 1886 [1908]. M. [illegible] und S. Smiles, Journ. Chem. Soc. 93, 1333 [1908].

2. Phenyl-benzyl-sulfoxyd.

Phenyl-benzyl-sulfid[1]) wurde durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Thiophenolnatrium gewonnen: 22 g Thiophenol wurden mit 10-prozentiger alkoholischer Kalilauge neutralisiert (Phenolphthalein), ein Überschuß von 4 ccm zugegeben und nun am Wasserbad 27 g Benzylchlorid (ber. 25.2 g) zufließen gelassen. Erste Krystallisation nach dem Absaugen vom Kochsalz 25.4 g, zweite 7.5 g. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Phenylbenzylsulfids wurde nach vorherigem Sintern bei 44.5° gefunden (Taboury 40—41°). Zur Sulfoxyd-Darstellung wurden 2 g Sulfid in 40 ccm trockenem Äther gelöst und eine halbe Stunde nitrose Gase eingeleitet. Die mit Petroläther versetzte Lösung hatte über Nacht 1.5 g reines Phenylbenzylsulfoxyd ausgeschieden (66.44 % der Theorie). Für die Analyse wurde die Substanz aus Benzol, dann aus Alkohol, die beide heiß sehr leicht lösen, umkrystallisiert: parallelogrammförmige Platten vom Schmp. 125.5°. Äther löst schwer, Aceton leicht; in Wasser oder verdünnter Mineralsäure löst sich das Sulfoxyd beim Kochen etwas auf, beim Abkühlen erfolgt Krystallisation.

0.1408 g Sbst.: 0.3719 g CO_2, 0.0703 g H_2O.

$C_{13}H_{12}OS$. Ber. C 72.22, H 5.55.

Gef. » 72.04, » 5.58.

Phenylbenzylsulfoxyd läßt selbst beim Aufkochen mit 50-prozentiger Schwefelsäure keinen Thiophenol-Geruch erkennen, beim Erhitzen auf 225° im Kohlensäurestrom trat Zersetzung ein. Sauerstoff wurde nicht abgespalten, dagegen wurden aus dem Destillat 0.6 g Thiophenolblei gefällt. Mit alkoholischer Salzsäure reagiert das Sulfoxyd nicht wie Phenylsulfoxy-essigsäure unter Bildung eines α-Chlorsulfids, sondern ähnlich wie Benzylsulfoxyd nach Smythe[2]). Im vorliegenden Fall entsteht jedoch nur sehr wenig Benzaldehyd und auffallend viel Benzylchlorid (1.7 g aus 5 g Phenylbenzylsulfoxyd).

b) Darstellung von Sulfoxyden mittels Wasserstoffsuperoxyd.

Wie Hinsberg[3]) beim Phenylsulfid, so konnte ich auch beim Benzyl-phenyl-sulfid beobachten, daß die Oxydation zum Sulfoxyd durch Perhydrol (Wasserstoffsuperoxyd, 30-prozentig, Merck) in Eisessiglösung rasch und quantitativ vor sich geht, während in Acetonlösung[4]) nur sehr langsame Reaktion erfolgt. Phenylthioglykolsäure wird dagegen auch in Acetonlösung von Perhydrol schon in der Kälte durchoxydiert, wohl infolge der Anwesenheit einer Carboxylgruppe.

---

[1]) Taboury, Bull. soc. chim. [3] 31, 1183 (1904), Einwirkung von Schwefel auf Magnesiumhalogenalkyle.

[2]) Journ. Chem. Soc. **1909**, 349. [3]) Diese Berichte **43**, 289 (1910).

[4]) Dieses Lösungsmittel wurde von Gazdar und Smiles vorgeschlagen (loc. cit.).

Hinsberg hat ferner bei Verwendung von mehr als 1 Molekül Hydroperoxyd aus Phenylsulfid das Sulfon erhalten[1]). Sulfonbildung ist auch mir begegnet gelegentlich der Darstellung von

Diäthylsulfoxyd[2]).

Selbst bei Verwendung der für das Sulfoxyd berechneten Menge Perhydrol entstehen aus Diäthylsulfid namhafte Mengen Sulfon, wenn man nicht die Erwärmung der Reaktionsmasse verhindert. 4.5 g Äthylsulfid werden in 4.5 g Eisessig allmählich mit 6 g Perhydrol (ber. 5.65 g) versetzt. Es erfolgte sehr starke Erwärmung, so daß ich ergänzend gekühlt werden mußte. Als nach einigen Wochen alles Sulfoxyd im Vakuum verdunstet war, hinterblieben 1.7 g Diäthylsulfon in großen Krystalltafeln, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 73—74° schmolzen. Äther löst bei 0° ziemlich leicht, kalt schwer, Benzol schon kalt sehr leicht; die Benzollösung wird durch Petroläther gefällt.

Der obige Versuch, unter sorgfältiger Kühlung und mit nur 5 g Perhydrol wiederholt, ergab reines Diäthylsulfoxyd. Nach dem Abdunsten der Essigsäure im Vakuum destillierte es bei 88—89° (15 mm, 120°—125° im Ölbad). Ausbeute 80—90% der Theorie. Beim Abkühlen erstarrt es; der Schmelzpunkt liegt bei 4—6°. Wäßrige Lösungen dieses Sulfoxyds — nicht aber des Sulfons — schieden auf Zusatz einer nach v. Baeyer[3]) bereiteten Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure ein gut krystallisierendes, recht beständiges Ferrocyanid ab, welches zur Reinigung aus heißem Wasser, das spielend löst, umkrystallisiert wurde. Nach zweitägigem Liegen im nicht evakuierten Chlorcalcium-Exsiccator enthielt das Salz noch ein Molekül Krystallwasser, das über Schwefelsäure im Vakuum wegging. Dabei verwitterten die vorher wasserhellen Krystalltafeln zu einem weißen Pulver, das beim Erhitzen auf etwa 140° sich blau zu färben begann.

1.1937 g wasserhaltige Substanz gaben 0.0880 g Gewichtsverlust. — 0.1529 g trockene Substanz gaben 0.2075 g CO_2, 0.0684 g H_2O.

$C_4H_{10}OS, Fe(CN)_6H_4, H_2O$. Ber. H_2O 5.29. Gef. H_2O 5.73.
$C_4H_{10}OS, Fe(CN)_6H_4$. Ber. C 37.24, H 4.38.
Gef. » 37.01, » 4.64.

II. Derivate der α-Phenyl-thiomilchsäure.

Alkylierung[4]) von Natrium-phenyl-thioglykolsäureester.

Aus 50 g Phenylthioglykolsäure wurden nach zweitägigem Stehen mit 150 ccm kaltgesättigter, alkoholischer Salzsäure 53 g Ester vom Sdp. 144—145° erhalten (K. i. D., 14 mm, Ölbad 185°). Eine Teilmel-

[1]) Vergl. Fußnote 3, S. 1406.
[2]) Saytzeff, Ann. d. Chem., 144, 153 [1867].
[3]) Diese Berichte 34, 2687 [1901].
[4]) Auch Acylierung scheint möglich zu sein, wenigstens wurde bei einem orientierenden Versuch mit Benzoylchlorid ein Produkt erhalten, das die intensiv rote Eisenchlorid-Reaktion der α-Ketonsäureester zeigte.

lösung von Phenyl-thioglykolsäureester reagiert nur sehr langsam. Ätherlösungen dagegen ziemlich lebhaft mit Natrium unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung eines gelblichweißen, pulvrigen Salzgemisches, das außer etwas phenylthioglykolsaurem Natrium und Thiophenolnatrium der Hauptsache nach aus der Natriumverbindung des Phenyl-thioglykolsäureesters besteht.

Durch die Analyse ließ sich zwar der Beweis hierfür nicht erbringen, dagegen konnte, ausgehend von 5 g Ester, die Natriumverbindung nach dem Waschen mit viel Äther durch Äther-Eisessig zerlegt und so Phenylthioglykolsäureester zurückgewonnen werden (3.4 g).

Das Natriumsalz läßt sich auch alkylieren; bei der Behandlung mit Jodmethyl wurde so der

α-Phenyl-thiomilchsäureester, $C_6H_5.S.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$,

erhalten. 9 g Phenylthioglykolsäureester wurden mit 1.2 g Natriumdraht in 200 ccm trocknem Äther 18 Stunden stehen gelassen, das gebildete Salz samt Äther dann mit 8 g Jodmethyl 1 Tag unter Rückfluß gekocht. Dann wurde vom Salzrückstand, der noch alkalisch reagierte, abfiltriert, die Ätherlösung eingedampft und im Vakuum fraktioniert. Außer einem Vorlauf von Thiophenolmethyläther (0.6 g) und einem Kolbenrückstand von 2 g bestand das Reaktionsprodukt aus α-Phenylthiomilchsäureester, dem gesuchten Methylierungsprodukt; die Ausbeute betrug 5.2 g (54 % der Theorie). Nach zweimaliger Rektifikation ging der Ester bei 139.5° über (K. i. D.[1]), 14.5—15 mm, 180° Ölbad), also 6° niedriger wie das Ausgangsmaterial; der neue Ester ist eine farblose, mit Petroläther mischbare Flüssigkeit von ähnlich scharfem Geruch wie Phenylthioglykolsäureester.

0.1098 g Sbst.: 0.2536 g CO_2, 0.0688 g H_2O.

$C_{13}H_{14}O_2S$. Ber. C 62.86, H 6.73.
Gef. » 62.99, » 7.01.

Auch der α-Phenyl-thiomilchsäureester reagiert in ätherischer Lösung lebhaft mit Natrium, bei der Alkylierung des Natriumsalzes entstand viel Thiophenol-methyläther.

α-Phenyl-thiomilchsäure

wurde durch Umsetzung von α-Brompropionsäure mit Thiophenol in alkalischer Lösung erhalten. 16 g α-Brompropionsäure wurden in 20 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung (Temp. unter 10°) mit Natronlauge neutralisiert. Diese Lösung wurde zufließen gelassen zu einer auf 60° erwärmten neutralisierten

[1]) Bei allen Destillationen wurde ein Normalthermometer von gewöhnlicher Länge verwendet.

(Phenolphthalein!) alkoholischen Lösung von 11 g Thiophenol. Nach ¼-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde der Alkohol in offener Schale verjagt, die abgekühlte, wäßrige Lösung filtriert und angesäuert. Die so erhaltene rohe α-Phenylthiomilchsäure wurde in ätherischer Lösung mit Sulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt sie als gelbliches Öl (18 g), das in warmem Wasser oder Petroläther ziemlich schwer löslich ist und sich daraus beim Erkalten wieder ölig abscheidet. Andere Solvenzien, wie Äther, Aceton, Benzol lösen die Säure sehr leicht. Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit Zink- und Nickelsalzen keine Niederschläge, wohl aber mit Quecksilber-, Blei- oder Kupfersalzen; auch die aus dem Kupfersalz wieder abgeschiedene Säure ist ölig. Das hellgrüne Kupfersalz ist in Benzol mit grüner Farbe sehr leicht löslich, daraus fällbar mit Petroläther. In Wasser oder Äther ist es unlöslich, Pyridin löst in der Kälte mit blauer Farbe auf, beim Verdünnen mit Wasser bleibt diese blaue Lösung klar. Die rohe α-Phenylthiomilchsäure lieferte beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure den oben beschriebenen α-Phenylthiomilchsäureester, der sofort den scharfen Sdp. 141.5° (K. i. D., 16.5–17 mm, Ölbad 180°) zeigte. Unter genau dem oben angegebenen Druck (14.5–15 mm) ging auch dieser Ester bei 139.5° über.

α-Phenylsulfoxy-propionsäure.

5 g der rohen α-Phenylthiomilchsäure wurden in 4 ccm Eisessig allmählich unter Umschütteln und Vermeidung von Erwärmung mit 4 g Perhydrol versetzt, nach 20-stündigem Stehen in eine Kältemischung gebracht und geimpft. Die so erhaltene Krystallisation (2 g) ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester, der heiß ziemlich leicht löst, analysenrein und bildet farblose Prismen vom Schmp. 135°.

0.1769 g Sbst.: 0.3552 g CO_2, 0.0833 g H_2O.

$C_9H_{10}O_3S$. Ber. C 54.54, H 5.09.
Gef. » 54.76, » 5.27.

Alkohol und Wasser lösen die Säure sehr leicht, Benzol schwer, heiß etwas leichter, Äther oder Petroläther auch in der Hitze sehr schwer, Chloroform heiß leicht. Mit sehr verdünnter (1-prozentiger) Schwefelsäure gibt diese β-Sulfoxysäure beim Kochen nur Spuren von Thiophenol, hier sind für die Spaltung etwas stärkere Mittel nötig als bei der Phenylsulfoxy-essigsäure.

1 g α-Phenylsulfoxy-propionsäure wurden mit 80 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure unter Einleiten von Wasserdampf mit absteigendem Kühler gekocht. Es ging reichlich Thiophenol über, aber doch dauerte es vier Stunden, bis die Reaktion zu Ende war. Die Vorlage lieferte 0.9 g Thiophenolblei (ber. 1.17 g), die schwefelsaure Lösung wurde neutralisiert und hierauf unter Zusatz von ganz wenig Mineralsäure das Phenylhydrazon der Brenztraubensäure in langen, haarfeinen Prismen abgeschieden, die sich nach vorherigem Sintern bei 185° zersetzten.

III. Phenylsulfoxy-essigester.

Darstellung. Bei der Oxydation von Phenyl-thioglykolsäureester mit Perhydrol in Eisessiglösung erhält man als Reaktionsprodukt ein durch Wasser fällbares Öl, das der Hauptsache nach aus dem gesuchten Sulfoxyester besteht. Versucht man aber, das in Ätherlösung getrocknete Öl im Vakuum zu destillieren, so zersetzt sich ein beträchtlicher Teil unter Bildung von Thiophenol auch dann, wenn die Oxydation unter Kühlung ausgeführt wurde.

Zu analysenreinem Produkt führte folgende Arbeitsweise, bei der man das Reaktionsgemisch zweimal mittels Chlorcalcium reinigt: 20 g Phenylthioglykolsäureester werden in 20 ccm Eisessig allmählich unter Umschütteln mit 15 g Perhydrol versetzt, wobei man die Temperatur zwischen 40—50° hält, dann wird über Nacht stehen gelassen. Das durch Eingießen in Eiswasser gefällte Öl (18.5 g) wird nach dem Neutralisieren der Essigsäure mit festem Kaliumcarbonat in Äther aufgenommen, mit Bicarbonat nochmals gewaschen und die feuchte Ätherlösung (etwa 100 ccm) auf 40 g Chlorcalcium (fein granuliert) aufgegossen. Nach mehrstündigem Stehen wird der Äther vom Chlorcalciumbrei abgegossen und letzterer nochmals mit Äther gewaschen. Der Äther enthält dann 5.2 g Öl; die Chlorcalciummasse liefert beim Zerlegen mit Wasser 12 g rohen Sulfoxydester, der jedoch für viele Zwecke rein genug ist. Dieser wird nun unter 3 mm Druck[1]) im Vakuum erhitzt, bis 1—2 ccm abdestilliert sind; dann wird nach dem Abkühlen der Kolbeninhalt in 50 ccm gesättigte, alkoholische Chlorcalciumlösung eingegossen und nach kurzem Stehen mit viel Äther versetzt. Nach dem Absitzen wird der Äther abgegossen, die Chlorcalciumfällung nochmals mit Äther gewaschen, dann mit Wasser versetzt. Der abgeschiedene reine Sulfoxyester wird in Ätherlösung zuerst mit Natriumsulfat, dann mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet. Ausbeute an analysenreinem Ester 6 g. Siedetemperatur 152—154° (3 mm, Ölbad 185°, K. i. D.).

0.1170 g Sbst.: 0.2427 g CO_2, 0.0632 g H_2O. — 0.1115 g Sbst.: 0.1235 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{12}O_3S$. Ber. C 56.58, H 5.70, S 15.08.
Gef » 56.57, » 6.04, » 15.20.

Beschreibung. Der Phenylsulfoxy-essigester ist ein farbloses, schwer bewegliches Öl, das im Äther-Kohlensäure-Gemisch glasig erstarrt und zum Unterschied von Phenylthioglykolsäureester fast ge-

[1]) Die Verwendung dieses starken Vakuums dürfte nicht unbedingt nötig sein, wurde jedoch bevorzugt, weil sonst das Ölbad der Zersetzungstemperatur des Esters nahe kommt. Nach der oben nun folgenden Vorschrift kann man auch aus den unreinsten Destillaten reinen Phenylsulfoxyester gewinnen, die Verluste sind allerdings beträchtlich. Phenylthioglykolsäureester verbindet sich mit Chlorcalcium beim Schütteln in trockner Ätherlösung nicht, aus 7.1 g wurden 6.3 g Ester zurückgewonnen.

ruchlos ist. Die Selbstzersetzung tritt bei etwa der gleichen Temperatur ein wie bei Dibenzyl- und Phenylbenzylsulfid, nämlich bei 220—230°; von den Zersetzungsprodukten wurden am Geruch Thiophenol und Phenylthioglykolsäureester erkannt. Kalte, rauchende Salzsäure löst den Sulfoxyester klar auf, nach einigem Stehen trübt sich die Lösung unter Bildung von Thiophenol. Die konzentrierte ätherische Lösung des Esters scheidet auf Zusatz von Äther-Chlorwasserstoffsäure ein öliges Additionsprodukt ab. Mit Petroläther ist der Sulfoxyester zum Unterschied von den Sulfidestern nicht mischbar. Durch alkoholisches Kali und selbst Äthylat wird er sehr leicht verseift; Thiophenol wird aber auch beim Kochen mit alkoholischem Kali nicht gebildet.

IV. Bildung von Acetoxyverbindungen durch Abwanderung des Essigsäurerestes.

a) α-Acetoxy-phenyl-thioglykolsäureester, $C_6H_5.S.CH(O.CO.CH_3).CO_2C_2H_5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 5 g reiner Phenylsulfoxyessigester mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid über Nacht auf 70° erwärmt und schließlich noch eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht [1]). Nun wurde im Vakuum Essigsäure + Anhydrid abdestilliert und dann fraktioniert. Ein Vorlauf von 0.8 g ging unter 15 mm Druck von 164—171° über, die Hauptmenge (4.59 g = 80% der Theorie) siedete zwischen 171—173° (Ölbad 190—210°, Analyse I) und wurde zur Reinigung nochmals rektifiziert (172.5°, Analyse II).

0.1590 g Sbst.: 0.3329 g CO_2, 0.0830 g H_2O. — 0.1555 g Sbst.: 0.3233 g CO_2, 0.0816 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_4S$. Ber. C 56.66, H 5.56.
Gef. » 57.10, 56.70, » 5.84, 5.87.

Die Verbindung ist ein farbloses Öl von esterartigem Geruch, zum Unterschied vom Ausgangsmaterial unlöslich in rauchender Salzsäure, dagegen mischbar mit Petroläther. Zum Beweis, daß wirklich der Essigsäurerest nur in die α-Stellung und nicht auch in den Kern gewandert ist, wurden durch kurzes Erwärmen mit alkoholischem Kali die Estergruppen verseift und in der essigsauer gemachten, alkoholisch-wäßrigen Lösung das Thiophenol mittels Bleiacetat gefällt. 1.2 g der Acetoxyverbindung lieferten 0.98 g Thiophenolblei (ber. 1.01 g).

[1]) Bei Wiederholung der Darstellung dürfte einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid genügen.

b) Phenylthio-methylacetat, $C_6H_5.S.CH_2.O.OC.CH_3$.

Phenylsulfoxy-essigsäure reagiert ebenfalls schon in der Kälte mit Essigsäureanhydrid unter Bildung eines Produkts, das beim Erwärmen mit alkoholischem Kali reichlich Thiophenol liefert. In der Hitze findet Abspaltung von Kohlensäure statt; versucht man, das entstehende ätherlösliche Gemisch unter vermindertem Druck zu destillieren, so tritt immer bei einem gewissen Punkt lebhafte Zersetzung ein. Vorher destilliert jedoch eine farblose Flüssigkeit; aus 3 g Phenylsulfoxy-essigsäure wurden 0.7 g davon erhalten. Diese Substanz siedet unter 713 mm Druck unzersetzt bei 250°; hierdurch, wie durch ihre Reaktionen erwies sie sich als identisch mit dem unten beschriebenen Phenylthio-methylacetat.

Diese Verbindung läßt sich viel besser darstellen durch Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Phenyl-thioglykolsäure in kochendem Eisessig. 8.4 g der Säure verbrauchten in 60 ccm Eisessig 13.3 g Superoxyd (ber. für 1 Mol. PbO_2 11.8 g), nach Beendigung der lebhaften Reaktion wurde vom Überschuß des Superoxyds abgesaugt und nach drei Stunden in Eiswasser gegossen. Das abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen und mit Sulfat getrocknet. Das nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rohöl (7.2 g) ging bei 13 mm Druck und 172—183° Ölbadtemperatur der Hauptsache nach (4.7 g) von 129.5—135.5° über. Dann destillierten bei Erhöhung der Badtemperatur auf 225° noch weitere 0.8 g derselben Substanz und schließlich 0.7 g Phenyldisulfid. Die Hauptmenge wurde nochmals unter 16 mm Druck fraktioniert, die Mittelfraktion (2.6 g, 139—140°, K. i. D.) siedete unter 713 mm Druck unzersetzt bei 249°.

0.2254 g Sbst.: 0.4874 g CO_2, 0.1134 g H_2O. — 0.1922 g Sbst.: 0.4169 g CO_2, 0.0982 g H_2O.

$C_9H_{10}O_2S$. Ber. C 59.34, H 5.54.
Gef. » 58.98, 59.16, » 5.63, 5.72.

Phenylthio-methylacetat ist eine farblose, mit Petroläther mischbare Flüssigkeit, deren Estergeruch kaum mehr an Thiophenol erinnert. Mit alkoholischem Kali wird sehr leicht Thiophenol abgespalten; auch beim Erwärmen mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Bleiacetat scheidet sich allmählich Thiophenolblei ab.

225. Julius Obermiller: Eine eigenartige Umwandlung phenolsulfonsaurer Salze beim Erhitzen.

Vierte Mitteilung über die Sulfonsäuren des Phenols.

(Eingegangen am 15. April 1910.)

Die Monokaliumsalze der *ortho*- und der *p*-Phenolsulfonsäure[1]) weisen bezeichnenderweise einen ziemlich scharfen Schmelzpunkt auf, der beim Salze der *ortho*-Säure bei 255—256° und bei demjenigen der *para*-Säure bei 255—256° liegt. Diese Erscheinung des Schmelzens der kein Krystallwasser enthaltenden Salze scheint mir um so auffallender zu sein, als es sich hierbei also nicht um ein einfaches Schmelzen im Krystallwasser handeln kann, und als andererseits die Sulfonsäure-Salze ganz allgemein beim trockenen Erhitzen schließlich zu verkohlen pflegen, ohne vorher in einen flüssigen Zustand überzugehen zu sein.

Wie ich nun festgestellt habe, ist das bei den beiden Salzen zu beobachtende Schmelzen nur scheinbarer Art und keineswegs ein vollständiges. Es findet hierbei nämlich ganz plötzlich eine eigenartige, spontane Umwandlung statt, wobei freies Phenol abgespalten wird, das trotz der relativ hohen Temperatur in flüssigem Zustande ausstritt, wodurch die Erscheinung des Schmelzens vorgetäuscht wird. Erhitzt man das Salz noch einige Zeit bei derselben Temperatur, so verflüchtigt sich das Phenol, und es hinterbleibt ein weißer Rückstand, der bei einer weiteren Steigerung der Temperatur jetzt nicht mehr schmilzt, sondern schließlich direkt zu verkohlen beginnt.

Bei dem etwas niedriger schmelzenden Salze der *ortho*-Sulfonsäure habe ich diese Umwandlung näher verfolgt. Ich konnte dabei feststellen, daß etwa die Hälfte der dem Salze entsprechenden Phenolmenge in freiem Zustande abgeschieden wird, und daß das in festem Zustande zurückbleibende Reaktionsprodukt fast ausschließlich aus dem Salze der Phenol-2.4-disulfonsäure besteht, welche letztere ich unschwer in Form ihres nach meinen früheren Untersuchungen[2]) besonders charakteristischen Dibariumsalzes zu erkennen vermochte. Die fragliche Umsetzung dürfte demnach, zur Hauptsache wenigstens, in folgendem Sinne vor sich gehen:

$$2\,OH.C_6H_4.SO_3K\ (2) = C_6H_4.OH - OH.C_6H_3 < \begin{matrix} SO_3K\ (2) \\ SO_3K\ (4) \end{matrix}$$

---

[1]) Das Kaliumsalz der nicht leicht zugänglichen *meta*-Säure stand mir noch nicht zur Verfügung.

[2]) Diese Berichte 40, 3640 [1907].

Außer dieser 2.4-Disulfonsäure konnte ich aus dem Reaktionsgemenge aber auch noch eine in allerdings recht geringer Menge nur gebildete weitere Säure, die ich mit großer Bestimmtheit als die Phenol-2.4.6-trisulfonsäure ansprechen darf, in Form ihres Barium-, wie auch Kaliumsalzes isolieren.

Von ganz besonderem Interesse dürfte es dann weiterhin noch sein, daß hierbei sogar auch etwas von dem Salze der isomeren *para*-Säure entstanden war, die ich in Form ihres besonders charakteristischen Monomagnesiumsalzes abzuscheiden vermochte. Seiner geringen Menge halber war es mir allerdings nicht möglich gewesen, dieses selbst in kaltem Wasser noch zu mindestens 20% lösliche Salz in ganz einwandfrei reinem Zustand zu erhalten, doch war es schon durch seine rein violette Eisenchlorid-Reaktion als Salz einer Phenolmonosulfonsäure zu erkennen. Die Polysulfonsäuren des Phenols geben nämlich nach meinen früheren Ausführungen[1]) eine ganz ausgesprochen rote Eisenchlorid-Reaktion. Daß es übrigens das Magnesiumsalz von unverändert gebliebener *ortho*-Säure hätte sein können, darf schon aus dem Grunde als vollkommen ausgeschlossen betrachtet werden, weil dieses Salz der *ortho*-Säure seiner außerordentlichen Leichtlöslichkeit halber praktisch überhaupt nicht zur Krystallisation gebracht werden kann. Wohl aber scheint es nach den analytischen Befunden, als ob das Salz noch gewisse Mengen des leichter krystallisierenden Salzes der *meta*-Säure enthalten hätte, deren gleichzeitige Bildung wohl zu erwarten war, da die *meta*-Derivate nach meinen an anderer Stelle gemachten, spezielleren Ausführungen[2]) sehr allgemein den stabilsten Charakter zu besitzen scheinen.

Was speziell die Entstehung dieser isomeren monosulfonsauren Salze noch anbetrifft, so dürfte dieselbe durch eine direkte Umlagerung wohl kaum zu erklären sein. Die Umwandlung dürfte vielmehr dadurch wieder zustande gekommen sein, daß ein Molekül des *ortho*-sulfonsauren Salzes seine SO_3K-Gruppe unter Bildung von freiem Phenol abgelöst hat, und daß diese Gruppe dann an ein bereits vorher schon entstandenes Molekül Phenol in anderer Stellung herangetreten ist.

In ganz ähnlichem Sinne wie bei dem *ortho*-sulfonsauren Kaliumsalze scheint die Umsetzung nun auch im Falle des etwas höher »schmelzenden« Salzes der *para*-Säure zu verlaufen, wie aus dem jeweiligen Verhalten der Salze gegen Eisenchlorid geschlossen

[1]) Diese Berichte **40**, 3631 [1907].

[2]) Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern, S. 33. (Leipzig 1909, Joh. Ambr. Barth.)

werden darf. Die Intensität der violetten Eisenchlorid-Reaktion im Falle der *ortho*-Säure ist nämlich etwa 8-mal stärker, als im Falle der *para*-Säure, während die rote Eisenchlorid-Reaktion der 2.4-Disulfonsäure wieder von genau derselben Intensität, wenn auch anderer Nuance, wie diejenige der *ortho*-Säure ist. Dementsprechend gab auch das beim Erhitzen des *ortho*-sulfonsauren Salzes erhaltene Reaktionsprodukt eine Eisenchlorid-Reaktion von ziemlich genau derselben Nuance, wie sie die 2.4-Disulfonsäure gibt, deren Intensität aber nur noch etwa halb so stark war, als sie es vor dem Erhitzen des Salzes gewesen war, wobei zu bedenken ist, daß nach Abspaltung des Phenols nur noch etwa die Hälfte der Moleküle vorhanden gewesen sein konnte. In übereinstimmender Weise zeigte das Salz der *para*-Säure dann umgekehrt nach dem Erhitzen eine etwa 4-fach intensivere Eisenchlorid-Reaktion, wie vorher, und zwar von derselben Nuance, wie diejenige der 2.4-Disulfonsäure.

Die bei den Kaliumsalzen unter Vortäuschung der Erscheinung des Schmelzens so rasch sich vollziehende Umwandlung konnte ich außerdem nur noch bei dem Natriumsalze der *ortho*-Säure beobachten, aber nur dann, wenn es im Reagensrohre sehr schnell auf hohe Temperatur erhitzt wurde. Das Natriumsalz der *para*-Säure dagegen zeigte diese Erscheinung nicht mehr, ebenso wie auch das Kaliumsalz der *para*-Säure nur schwerer sich umwandelt, als dasjenige der *ortho*-Säure. Es steht dies mit meinen erwähnten früheren Feststellungen in Übereinstimmung, wonach die *para*-Säure eine ziemlich fest haftende Sulfoxylgruppe besitzt.

Die spontane Umwandlung ist nun aber keineswegs auf die »schmelzenden« Salze allein beschränkt. Sie findet vielmehr auch im Falle der »nicht schmelzenden« Natrium-, Barium-, Magnesium-usw. Salze statt, nur geht sie dort bedeutend langsamer und auch erst bei höherer Temperatur vor sich, so daß das dabei sich abspaltende Phenol Zeit findet, sich zu verflüchtigen. Durch seinen Geruch verrät es sich aber sehr leicht schon, und auch die beim Erhitzen dieser sämtlichen Salze immer mehr von Violett nach Rot sich verschiebende Eisenchlorid-Reaktion ist ein deutliches Zeichen dafür, daß sie alle in gleichem Sinne umgewandelt werden. Wenn speziell die Kaliumsalze so ganz besonders leicht zu dieser Umwandlung befähigt sind, so ist dies wieder ein neuer Beweis dafür, daß Kaliumverbindungen manchmal recht starke Reaktionsbeschleunigungen auszulösen vermögen, wie ein ganz eklatanter Fall dieser Art vor nicht zu langer Zeit von W. Wislicenus und M. Waldmüller[1])

[1]) Diese Berichte **41**, 3334 [1908].

mitgeteilt worden ist, dem ich noch die besonders auch in der Technik recht wohl bekannte Tatsache beifügen möchte, daß Ätzkali-Schmelzen sehr oft weit glatter verlaufen, als Ätznatron-Schmelzen.

Über das hierbei abgespaltene Phenol würde noch zu sagen sein, daß es anscheinend von ganz außerordentlicher Reinheit war. Es krystallisierte schon bei Handwärme ziemlich rasch und vollständig, und ging auch innerhalb eines halben Grades bis zum letzten Tropfen über, so daß es, auf diese allerdings etwas umständliche Art gewonnen, zur Ausführung physikalischer Messungen z. B. sich besonders gut eignen könnte. Nach Jahresfrist war das in einer Flasche mit Glasstöpsel aufbewahrt gewesene Phenol etwas rötlich geworden, und auch nach der jetzt erneuerten, sorgfältigsten Rektifikation kehrte die rote Farbe in derselben Weise langsam wieder. Es scheint mir dies eine Bestätigung für die neuerdings mehr und mehr sich Geltung verschaffende Ansicht zu sein, daß die mit der Zeit eintretende Rotfärbung des Phenols auf Bildung von Oxydationsprodukten zurückzuführen ist[1], von denen speziell das Chinon mit roter Farbe in Phenol löslich ist. Die zur Erklärung dieser Rotfärbung früher meistens bevorzugte Annahme, daß eine geringe Beimengung von kohlenstoffsubstituiertem Phenol, etwa von Kresol, die Veranlassung hierfür sei, da sie die Bildung von Rosolsäure ermöglichen würde, dürfte die in dem vorliegenden Falle beobachtete Rotfärbung wohl kaum erklären können, da es doch wohl höchst unwahrscheinlich ist, daß das aus dem durch mehrfache Umkrystallisation gereinigten Salze abgespaltene Phenol durch ein kohlenstoffsubstituiertes Phenol verunreinigt gewesen ist.

Zu dem bei der Reaktion entstandenen Kaliumsalze der Phenol-2.4-disulfonsäure, das, wie ich neuerdings festgestellt habe, übrigens mit 1 Molekül Wasser krystallisiert, möchte ich bemerken, daß sich dasselbe selbst bei 500° noch nicht verflüssigt, und daß ich bei ihm eine mit dem Erhitzen weiterschreitende Umwandlung nicht habe beobachten können.

Der Eigenart der beschriebenen Umwandlung halber füge ich hier noch einige wenige, mir bekannt gewordene ähnliche Fälle bei. So geht nach Kopp[2] das phenol-*p*-sulfonsaure Anilin durch einfaches trocknes Erhitzen unter Freiwerden von Phenol in *p*-Sulfanilsäure über. In gleicher Weise wird nach Baumann[3] das Kaliumsalz der Phenylschwefelsäure dadurch in das Salz der Phenol-*p*-sulfonsäure umgewandelt, und ebenso nach Bamberger und Hinder-

[1]) Vergl. Gibbs, Chem. Zentralbl. **1909, I,** 1092.

[2]) Diese Berichte **4,** 978 [1871]. [3]) Diese Berichte **11,** 1907 [1878].

mann[1]) das Bariumsalz der Phenylsulfaminsäure in dieses Salz der *p*-Sulfanilsäure. Schließlich gehen noch nach dem bekannten Patente der Chemischen Fabrik Grünau [Landshoff & Meyer[2])] die Kalium- und die Natriumsalze der α-Naphthylamin-4-sulfonsäure beim Erhitzen glatt in die entsprechenden Salze der 2-Sulfonsäure über.

Experimentelles.

Das zu dem Abspaltungsversuche dienende Monokaliumsalz[3]) der Phenol-*o*-sulfonsäure stellte ich mir aus dem nach meinen bereits erwähnten Angaben leicht in reinem Zustande zu erhaltenden Bariumsalz der Säure her durch Zusatz der eben genügenden Menge Schwefelsäure und folgendes Neutralisieren mit Kaliumcarbonat.

100 g des schließlich gewonnenen, absolut trocknen Salzes der *ortho*-Säure erhitzte ich sodann in einer Glasretorte, die nur zur Hälfte damit angefüllt war, vorsichtig im Metallbade nicht über 300°. Nach 1½-stündigem Erhitzen, während welcher Zeit die anfangs sich verflüssigende Masse wieder vollkommen fest geworden war, ging nur noch sehr wenig Phenol über, weshalb ich das Erhitzen jetzt unterbrach. Das abdestillierte Phenol, das in einer Menge von 18 g (= ca. 40% der dem phenolsulfonsauren Kalium entsprechenden Menge) erhalten wurde, besaß eine schneeweiße Farbe und war anscheinend sehr rein.

Die in der Retorte zurückgebliebene Salzmasse, die einen ziemlich starken Phenolgeruch noch besaß, wurde mit 1 l Wasser übergossen, wobei sie mit schwach strohgelber Farbe vollkommen klar in Lösung ging. Hierauf wurde Bleiessig in Mengen von 50 ccm solange zugesetzt (ca. 1 l), als dadurch ein Niederschlag noch hervorgerufen wurde[4]). Schließlich wurde der besseren Form des ausgeschiedenen basischen Bleisalzes halber unter stetem Umrühren bis beinahe zum Kochen erhitzt, und das in großen Mengen vorhandene Salz nach dem Erkalten direkt auf der Nutsche gewaschen, bis das spezifische Gewicht des Waschwassers nicht viel mehr als 1.000 betrug. Die Mutterlauge wurde sodann auf etwa 6 l weiter verdünnt und von der dadurch entstandenen geringen Menge eines weiteren Niederschlags, der beim Erwärmen aber wieder in Lösung ging, nach 24 Stunden abfiltriert.

Das zuletzt erhaltene basische Bleisalz wurde zur Entfernung seines Bleigehaltes zuerst mit der eben nötigen Menge Schwefelsäure behandelt und die dadurch entstandene Lösung der freien Säuren nach Trennung vom Blei-

---

[1]) Diese Berichte **30**, 655 [1897]. [2]) D. R.-P. 56563.

[3]) Seine »Löslichkeitszahl«, d. h. das spez. Gew. seiner bei ca. 15° gesättigten, wäßrigen Lösung beträgt übrigens 1.100, und nicht 1.140, wie ich früher angegeben hatte.

[4]) Zur Abscheidung derartig basischer Bleisalze scheint nach anderweitig inzwischen gemachten Beobachtungen eine Behandlung der Lösung mit frisch gefälltem Bleihydroxyd empfehlenswerter zu sein, da dieses Salz der Phenol-*m*-sulfonsäure z. B. durch einen Überschuß von Bleiessig wieder gelöst wird.

sulfate solange mit Bariumcarbonat versetzt, bis die kongoblaue Reaktion eben verschwunden war. Das entstandene Sulfoxylsalz[1]) wurde dann durch Zusatz von einer dem zugegebenen Bariumcarbonate äquivalenten Menge Bariumhydroxyd in ein entsprechendes Hydroxylsalz[2]) umgewandelt. Das nach einigem Eindampfen und schließlichem Erkalten abgeschiedene, ziemlich schwer lösliche Hydroxylbariumsalz erwies sich nach Rückverwandlung in das Sulfoxylsalz mit Hilfe von Schwefelsäure als zum großen Teile aus dem Salze der unverändert gebliebenen *ortho*-Säure bestehend, deren sehr charakteristisches Monobariumsalz nach einigem Eindampfen der Lösung auskrystallisierte.

Nun wurde in gleicher Weise das das Hauptprodukt bildende, schwerer lösliche Bleisalz, vereint mit den von der obigen Trennung stammenden Mutterlaugen, in das Hydroxylbariumsalz umgewandelt und lieferte dabei große Mengen eines schmierigen, kalt und heiß recht schwer löslichen Niederschlages. Dieser wurde in mehreren Fraktionen gewonnen, indem die bei dem Eindampfen abgeschiedene Salzmasse jeweils bis etwa zum spezifischen Gewicht 1.030[3]) des Ablaufs gewaschen und der letztere zusammen mit der Mutterlauge wieder weiter eingedampft wurde. Die Menge der schließlich hinterbliebenen Mutterlauge vom spez. Gew. 1.300 betrug etwa 20 ccm.

Aus dem abgeschiedenen Hydroxylsalz konnte ich durch Rückverwandlung ins Sulfoxylsalz 80 g des charakteristischen Dibariumsalzes der Phenol-2.4-disulfonsäure (= ca. 75% der theoretisch möglichen Menge) in bereits ziemlich reinem Zustande gewinnen, und außerdem noch 25 ccm einer Mutterlauge vom spez. Gew. 1.230. Das so erhaltene Salz der 2.4-Disulfonsäure, das durch Umkrystallisieren leicht in vollkommen reinen Zustand sich überführen ließ, enthielt noch geringe Mengen eines recht schwer löslichen Bariumsalzes, das bei der Behandlung mit Wasser zum Teil ungelöst blieb und zu einem weiteren Teile beim Wiedereindampfen der Lösung in feinkörnigen Krusten an dem Boden des Gefäßes sich festsetzte. Dem ganzen Verhalten des Salzes nach zu schließen schien es das von Senhofer[4]) beschriebene Tribariumsalz der Phenol-2.4.6-trisulfonsäure zu sein, von dem speziell gesagt wird, daß es, einmal abgeschieden, nur schwierig wieder in Lösung gehen soll. Da durch direkte Umkrystallisation das Salz sich nicht reinigen ließ, so brachte ich durch Zusatz von Schwefelsäure seine leicht lösliche Säure erst in Lösung, neutralisierte dann von neuem mit Bariumcarbonat und dampfte nach dem Abfiltrieren ein, wobei das Salz in den

---

[1]) d. h., daß bei ihm nur die Sulfoxylgruppen an der Salzbildung teilgenommen haben. Ein solches Salz zeigt kongoneutrale, aber noch ganz schwach lackmusrote Reaktion.

[2]) d. h., daß bei ihm sowohl Sulfoxyl- wie auch Hydroxylgruppen an der Salzbildung sich beteiligt haben. Ein solches Salz zeigt stark lackmusblaue Reaktion.

[3]) Nach meinen neueren Feststellungen ist dies die von mir früher für erheblich kleiner gehaltene »Löslichkeitszahl« des Hydroxylbariumsalzes der Phenol-2.4-disulfonsäure.

[4]) Ann. d. Chem. **170**, 110 [1873].

feinkörnigen Krusten allmählich wieder ausgeschieden wurde. Beim Stehen des gereinigten Salzes mit Wasser nahm das letztere das spez. Gew. 1.020 an, und gab dann mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung, die erheblich gelbstichiger war, als diejenige im Falle der 2.4-Disulfonsäure.

Das daraus hergestellte Hydroxylbariumsalz besaß die Löslichkeitszahl 1.003 und war somit erheblich schwerer löslich, als dieses Salz der 2.4-Disulfonsäure.

Das gereinigte Dibariumsalz der Phenol-2.4-disulfonsäure besaß genau die ihm zukommende Eisenchlorid-Reaktion wie auch Löslichkeitszahl. Seine 4 Moleküle Krystallwasser gingen, wie zu erwarten war, glatt erst bei 160—170° (6 Stunden) weg.

1.7094 g Sbst.: 0.2684 g H_2O. — 0.3942 g Sbst.: 0.1993 g $BaSO_4$. — 0.4503 g Sbst.: 0.2280 g $BaSO_4$.

$OH.C_6H_3(SO_3)_2Ba + 4H_2O$ (461.6). Ber. H_2O 15.61, Ba 29.76.
Gef. » 15.70, » 29.75, 29.81.

Bestimmung der mit Brom nach meinen früheren Angaben[1]) abgespaltenen *ortho*- oder *para*-ständigen Sulfoxylgruppen:

0.2418 g Sbst.: 0.2451 g $BaSO_4$. — 0.3694 g Sbst.: 0.3766 g $BaSO_4$.
2 Moleküle $BaSO_4$. Ber. 101.14. Gef. 101.36, 101.95.

Durch die dabei erfolgte Bildung von 2.4.6-Tribromphenol war zugleich erwiesen, daß *meta*-ständige Sulfoxylgruppen jedenfalls nicht vorhanden waren.

Das vermutliche Tribariumsalz der Phenol-2.4.6-trisulfonsäure sodann, das wohl noch nicht vollkommen rein war, schien bei 160—170° ein Molekül Wasser sehr langsam (12 Stunden) zu verlieren. Nach den früheren Angaben hätte es, allerdings bei 280° getrocknet, 4 Moleküle Wasser abgeben sollen.

0.6724 g Sbst.: 0.0112 g H_2O.
$[OH.C_6H_2(SO_3)_3]_2Ba_3 + 1H_2O$ (1092.6). Ber. H_2O 1.65. Gef. H_2O 1.66.

Bariumbestimmung der getrockneten Substanz:

0.2280 g Sbst.: 0.1460 g $BaSO_4$. — 0.2462 g Sbst.: 0.1581 g $BaSO_4$.
Für den Fall einer Disulfonsäure (389.6): Ber. Ba 35.26.
Für den Fall einer Trisulfonsäure (1074.6):
Ber. Ba 38.35. Gef. Ba 37.7, 37.79.

Abspaltung der *ortho*- und *para*-ständigen Sulfoxylgruppen aus getrockneter Substanz:

0.1619 g Sbst.: 0.2014 g $BaSO_4$.
2 Mol. $BaSO_4$ bei Disulfonsäure: Ber. 119.86.
3 Mol. $BaSO_4$ bei Trisulfonsäure: Ber. 130.35. Gef. 124.4.

Der Verbrauch von 5 ccm der 3-prozentigen Bromlauge weist auf die Trisulfonsäure hin, für die 4.8 ccm sich theoretisch berechnet hätten, während

[1]) Diese Berichte **42**, 4361 [1909]. Die normale Fehlergrenze scheint hierbei bei etwa $1^1/_2$ % zu viel gefundenen Bariumsulfates zu liegen.

im Falle der Disulfonsäure 6.6 ccm mindestens erforderlich gewesen wären. Auch hierbei wurde wieder 2.4.6-Tribromphenol abgeschieden.

Aus den 25 ccm Mutterlauge vom spez. Gew. 1.230 der Sulfoxylbariumsalze vermochte ich sodann noch ein leicht lösliches Sulfoxylkaliumsalz zur Abscheidung zu bringen, das nach zweimaligem Umkrystallisieren in feinen, schmierigen, zu Häufchen vereinigten Krystallen erhalten wurde. Das Salz zeigte genau dieselbe Eisenchlorid-Reaktion, wie das vermutliche Bariumsalz der Trisulfonsäure. Die Analyse wies auch in der Tat auf das Trikaliumsalz der Phenol-2.4.6-trisulfonsäure mit 3 Molekülen Krystallwasser hin, die leicht bei 130—140° weggingen.

0.3106 g Sbst.: 0.0340 g H_2O.

$OH.C_6H_2(SO_3K)_3 + 3H_2O$ (502.6). Ber. H_2O 10.75. Gef. H_2O 10.97.

Abspaltung der Sulfoxylgruppen aus getrockneter Substanz:

0.1614 g Sbst.: 0.2541 g $BaSO_4$.

2 Mol. $BaSO_4$ bei Disulfonsäure: Ber. 141.32.

3 Mol. $BaSO_4$ bei Trisulfonsäure: Ber. 156.14. Gef. 157.44.

Gleichzeitig wurde wieder 2.4.6-Tribromphenol abgeschieden.

Aus der zu allererst erhaltenen Mutterlauge der Hydroxylbariumsalze vom spez. Gew. 1.300 konnte ich schließlich noch etwas von dem charakteristischen Monomagnesiumsalze der Phenol-*p*-sulfonsäure gewinnen, von dessen 8 Molekülen Krystallwasser 6 Moleküle leicht bei 100—110°, die letzten beiden Moleküle glatt aber erst bei 160—170° weggehen.

0.4298 g Sbst.: 100—110° = 0.0894 g H_2O, 160—170° = 0.1198 g H_2O.

$(OH.C_6H_4.SO_3)_2Mg + 8H_2O$ (514.7). Ber. $6H_2O$ 21.0, $8H_2O$ 28.00.

Gef. » 20.8, » 27.87.

Magnesiumbestimmung der getrockneten Substanz (370.5):

0.1448 g Sbst.: 0.0161 g MgO.

Ber. Mg 6.56. Gef. Mg 6.70.

Abspaltung der Sulfoxylgruppe aus getrockneter Substanz:

0.1652 g Sbst.: 0.1934 g $BaSO_4$.

1 Mol. $BaSO_4$. Ber. 126.0. Gef. 117.1.

Das disulfonsaure Salz hätte hierbei 168.86 % $BaSO_4$ geben müssen. Die 9 % zu wenig gefundenen Bariumsulfats wiesen demnach auf einen Gehalt an *meta*-sulfonsaurem Salze hin, und tatsächlich konnte ich gegen das Ende der Abspaltung auch konstatieren, wie trotz weiterer Bromaufnahme keine Abspaltung von Schwefelsäure erfolgte. Rein konnte das Magnesiumsalz allerdings noch nicht gewesen sein, denn die nach zweimaligem Umkrystallisieren erhaltene Mutterlauge besaß noch das spez. Gew. 1.180, während die Löslichkeitszahl des Salzes der *para*-Säure nur 1.090 beträgt und diejenige des Salzes der *meta*-Säure etwa 1.160, wie ich inzwischen feststellen konnte.

Auch bei dieser Abspaltung der Sulfoxylgruppe wurde übrigens 2.4.6-Tribromphenol in großen Mengen wieder abgeschieden.

Stuttgart, Kgl. Techn. Hochschule. Institut für Elektrochemie und technische Chemie.

226. E. Berl und Max Delpy: Über die alkalische Verseifung von Glycerin-trinitrat.

(Eingegangen am 27. April 1910.)

Die alkalische Verseifung von Glycerintrinitrat war schon öfters Gegenstand allerdings nicht sehr eingehender Studien gewesen. Williamson[1]), sowie Railton[2]) nahmen als Vorgang der alkalischen Verseifung nach: $C_3H_5(O.NO_2)_3 + 3KOH = C_3H_5(OH)_3 + 3KNO_3$, die Bildung von Glycerin und Kaliumnitrat als Produkte der normalen Esterverseifung an. Heß[3]) gründete auf diese Reaktion eine Methode der Stickstoffbestimmung im Glycerintrinitrat, indem er das nach der Verseifung entstandene Kaliumnitrat nach der Methode von Schlösing-Grandeau untersuchte. Er fand auf solche Weise im Glycerintrinitrat 13.7—14.27, im Maximum 16.6 % Stickstoff, anstatt der berechneten 18.5 %. Sauer und Ador[4]) führten den Nachweis, daß die von Heß erhaltenen zu tiefen Werte für Stickstoff dadurch zu erklären waren, daß eine Bildung von Ammoniak stattfand, welches bei der Methode von Schlösing-Grandeau natürlich nicht mitbestimmt wurde und auf solche Weise Anlaß zu Stickstoffverlusten gab. Heß und Schwab[5]) bestätigten die Befunde von Sauer und Ador bezüglich der Bildung von Ammoniak bei der alkalischen Verseifung des Glycerintrinitrates, beobachteten aber auch die Bildung von Nitrit neben Nitrat (ebenso auch Berthelot)[6]). Das Auftreten von salpetriger Säure bei der Selbstzersetzung des Glycerintrinitrats, die als saurer Verseifungsprozeß vor sich geht, hatten schon zwanzig Jahre vorher de la Rue und Müller[7]) konstatiert. Eine auf der Verseifung des Glycerintrinitrats mit $^1/_{10}$-n. alkoholischem Kali bei 60—80° und Zurücktitration des unverbrauchten Alkalis mit $^1/_{10}$-n. Oxalsäure gegründete Analysenmethode von Beckerhinn[8]) konnte nur durch Fehlerkompensation für reines Trinitrat den Wert 18.70 % Stickstoff (ber. 18.50 %) ergeben. Wie im Nachfolgenden nachgewiesen wird, entzieht sich ein Teil des Glycerintrinitrats der Verseifung. Hierdurch, sowie durch die Bildung von Dinitrat und Ammoniak wird zu wenig Alkali verbraucht, während andererseits durch die Entstehung saurer organischer Produkte ein Mehrverbrauch von Alkali resultiert (nach Carlson[9]) werden für 1 Mol. Glycerintrinitrat hierdurch 5 Mole

---

[1]) Roy. Soc. Proc. **7**, 130 [1854]. [2]) Journ. Chem. Soc. **7**, 222 [1855].
[3]) Ztschr. für analyt. Chem. **13**, 257 [1874].
[4]) Diese Berichte **10**, 1982 [1877]. [5]) Diese Berichte **11**, 192 [1878].
[6]) Compt. rend. **131**, 519 [1900]. [7]) Ann. d. Chem. **109**, 122 [1859].
[8]) Liebigs Jahresber. **1876**, 1009. [9]) Diese Berichte **40**, 4191 [1907].

Natriumhydroxyd beansprucht.) Heß und Schwab[1]) haben mit der Methode von Beckerhinn ganz unbrauchbare Werte erhalten. Hay[2]) gab für den bei der alkalischen Verseifung des Glycerintrinitrats erfolgenden Umsatz die Reaktionsgleichung: $C_3H_5(O.NO_2)_3 + 5KOH = KNO_3 + 2KNO_2 + H.COOK + CH_3.COOK + 3H_2O$, ohne indes experimentelle Belege für deren Richtigkeit beizubringen. Es resultieren nach Hay als Produkte der alkalischen Verseifung Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Kaliumformiat und Kaliumacetat, letztere als sekundäre Reaktionsprodukte des primär entstandenen Glycerins, welches quantitativ in seine Spaltungsprodukte zerfalle.

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche haben zum Nachweis folgender Produkte der alkalischen Einwirkung auf Glycerintrinitrat geführt: Nitrat, Nitrit, Alkalicyanid, Ammoniak, (Glycerintrinitrat), α,α-Glycerindinitrat, Mesoxalsäure, Oxalsäure, Kohlensäure, sowie nicht näher charakterisierte flüchtige Säuren und Aldehyde. Ein je nach den Versuchsbedingungen mehr oder minder großer Anteil von Salpetersäure wird in niedere Oxydationsstufen — salpetrige Säure, Hydroxylamin (das durch Bildung von Oximen zur Entstehung von Cyanwasserstoff Anlaß gibt) und Ammoniak — übergeführt, andrerseits primäre und sekundäre Oxydationsprodukte des Glycerins — Mesoxalsäure, Oxalsäure und Kohlensäure — gebildet.

Von Interesse ist die Entstehung des Glycerindinitrats. Es wurde nach Will[3]) in Form seines *p*-Nitrobenzoylesters (Schmp. 94°) als α,α-Dinitrat identifiziert, während das α,β-Dinitrat, ebenso auch Glycerinmononitrate nicht aufgefunden werden konnten. Speziell für die letzteren kann demnach der Schluß gefolgert werden, daß ihre Verseifungsgeschwindigkeit größer ist als ihre Bildungsgeschwindigkeit aus Dinitrat.

Die Bildung des Glycerindinitrats gibt den Hinweis darauf, daß eine normale stufenweise Esterverseifung stattfindet, und daß erst nach vollzogener Verseifung Oxydation der organischen Komponenten und Reduktion der Salpetersäure statthat. Anderenfalls hätte bei erfolgter stufenweiser Verseifung und gleichzeitig erfolgender Oxydation die Bildung von Glycerinsäurealdehyd-dinitrat oder Glycerinsäuredinitrat nachgewiesen werden müssen.

[1]) Sitz.-Ber. Wien. Akad. [2] **75**, 702 [1877].

[2]) Moniteur Scientifique **27**, 424 [1885]; diese Arbeit übersetzt und etwas erweitert von Macdonald, Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen **3**, 425 [1908].

[3]) Diese Berichte **41**, 1114 [1908].

Zur Erklärung des Reaktionsverlaufes können die Anschauungen von Nef, sowie von Klason und Carlson herangezogen werden. Nef[1]) nimmt als Reaktionsmechanismus bei der alkalischen Verseifung organischer Nitrate neben normalem Verlauf Äthylen- und Äthylidenspaltungen an. Die Äthylidenkomplexe werden von der Salpetersäure zu Aldehyden und Säuren oxydiert, wobei die Salpetersäure in Reduktionsprodukte übergeführt wird. Klason und Carlson[2]) bezw. Carlson[3]) erklären die Befunde der Reduktion von Salpetersäure und der Oxydation der organischen Komponenten durch die peroxydartige Struktur der Salpetersäure nach Brühl[4]), sowie Baeyer und Villiger[5]) und formulieren den Vorgang gemäß der Reaktionsfolge: R.O.ONO + KOH = KO.NO + R.O.OH.

Wird diese Formulierung auf die Verseifung des Glycerintrinitrats angewandt, so erhält man als Verseifungsprodukt des Glycerintrinitrats primär den Dialdehyd der Mesoxalsäure, welcher weiterer Oxydation zu Mesoxalsäure, Oxalsäure und Kohlensäure unterliegt.

Auch bei der Selbstzersetzung von Glycerintrinitrat entstehen unter gleichzeitig verlaufender Reduktion der Salpetersäure Oxydationsprodukte des Glycerins — nach Debus und Socollof[6]), sowie de la Rue und Müller[7]) hauptsächlich Glycerinsäure.

Von praktischem Interesse ist der Befund des Nachweises von unverändertem Glycerintrinitrat und Glycerindinitrat nach vollzogener Verseifung. Man findet in der Literatur die Angabe, daß die Vernichtung von Glycerintrinitrat am sichersten durch alkalische Verseifung erfolge. Wenn auch der größere Teil des Trinitrats auf diese Weise in nicht explosive, stickstoffreie Verbindungen übergeführt wird, so muß doch der Nachweis von unverändertem Trinitrat und gebildetem Dinitrat auch bei dieser Reaktion zur Vorsicht mahnen.

Experimenteller Teil.

115 g reines Glycerintrinitrat[8]) wurden mit alkoholischer Kalilauge folgendermaßen verseift: Je 5 ccm Glycerintrinitrat werden mit absolutem Äthylalkohol auf 100 ccm verdünnt, diese Lösung auf 4°

---

[1]) Ann. d. Chem. **309**, 183 [1899]; **335**, 322 [1904].

[2]) Diese Berichte **39**, 2752 [1906]; **40**, 4183 [1907].

[3]) Diese Berichte **40**, 4191 [1907]. [4]) Diese Berichte **11**, 192 [1878].

[5]) Diese Berichte **34**, 755 [1901].

[6]) Ann. d. Chem. **106**, 79, 95 [1858]. [7]) Ann. d. Chem. **109**, 222 [1859].

[8]) Dem Direktor der Dynamit Nobel A.-G. Isleten, Hrn. Dr. P. Schatzmann, sind wir für die Überlassung des Glycerintrinitrats zu bestem Danke verpflichtet.

abgekühlt und unter fortwährendem Rühren in 100 ccm gekühlter alkoholischer Kalilauge (10.5 g Kalihydrat, 100 ccm 90-prozentiger Alkohol) langsam eingetragen. Auf je 1 Mol. Glycerintrinitrat kommen ca. 6 Mole Kaliumhydroxyd; demnach ist vom Alkali auch bei Berücksichtigung der Entstehung saurer organischer Oxydations- und Abbauprodukte beträchtlicher Überschuß vorhanden. Die Temperatur steigt beim Eintragen der alkoholischen Glycerintrinitratlösung, wird aber durch Kühlung stets unter 25° gehalten. Die anfänglich farblose Lösung färbt sich erst gelblich, wird dann braun und scheidet ein braunes, zähes Salzgemisch aus. Nach vollendetem Eintragen und hierauf erfolgtem zweistündigem Stehen wird die alkoholische Lauge abgegossen und die zähe braune Masse zur Entfernung etwa eingeschlossenen Glycerintrinitrats mehrfach mit absolutem Alkohol durchgeknetet. Hierbei erhärtet das braune Salzgemisch etwas, kann aber infolge seiner außerordentlichen Hygroskopizität auch nach mehrwöchentlichem Stehen über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsiccator nicht staubtrocken erhalten werden. Es resultieren nach beendeter alkalischer Verseifung eine alkoholische Mutterlauge A und ein braun gefärbtes Salzgemisch B.

Untersuchung der alkoholischen Mutterlauge A.

1. Nachweis von flüchtigen Aldehyden, Glycerin-trinitrat und α,α-Glycerin-dinitrat.

Der Hauptteil der alkoholischen Mutterlauge (Gesamtmenge 3000 ccm) wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei etwas Kaliumsulfat ausgeschieden wird. Nach dessen Abtrennung wird mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade bei ca. 30° im Vakuum die leichtflüchtigen Verbindungen und die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert. Das Destillat wird in einem gekühlten, mit wenig schwachem Alkali beschickten Saugkolben aufgefangen. Mit fuchsinschwefliger Säure ergibt es die für Aldehyde charakteristische intensive Rotfärbung, indes konnte auch durch sorgfältige Fraktionierung keine nennenswerte Menge der diese Reaktion bedingenden Körper isoliert werden.

Wenn fast aller Alkohol abdestilliert ist, scheidet sich am Boden des Destillationskolbens ein schweres braunes Öl ab, das von der Hauptmenge der Flüssigkeit abgetrennt wird. Durch Auflösen in Äther und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird eine Trennung vom Wasser erzielt:

0.1079 g Sbst. ergaben im Nitrometer bei 22° und 712 mm (korr.) Barometerstand 29.05 ccm Stickstoff (auf 0° und 760 mm reduziert) = 16.85% Stickstoff.

0.1277 g Sbst., ebenso analysiert, bei 21° und 710 mm (korr.) 34.66 ccm NO (reduz.), entsprechend 16.98 % Stickstoff.

Es liegt demnach ein Gemisch von Glycerintrinitrat (ber. 18.51 % Stickstoff) und Glycerindinitrat (ber. 15.39 % Stickstoff) vor. Das Sprengöl erzeugt auf der Zunge ein brennendes Gefühl und detoniert beim Aufschlagen mit dem Hammer mit großer Heftigkeit. Trotz der zur völligen Verseifung mehr als genügenden Alkalimenge hat sich demnach ein Teil des Glycerintrinitrats der Verseifung entzogen, wahrscheinlich dadurch, daß es bei der Bildung der halbfesten braunen Alkalisalze B eingeschlossen wurde und sich beim nachfolgenden Auskneten mit absolutem Alkohol in diesem löste.

Die nach der Ausscheidung des Glycerintri- und -dinitrat-Gemisches verbleibende, gelb gefärbte Flüssigkeit wird im Äther-Extraktionsapparat von Berl[1]) erschöpfend extrahiert. Die mit geglühtem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterläßt nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum einen öligen, gelbbraunen, stechend riechenden Rückstand, der in Äther-Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich ist und Fehlingsche Lösung beim Kochen reduziert. Beim Daraufschlagen mit dem Hammer detoniert das Öl.

Analyse des über Phosphorpentoxyds bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Öls:

0.1236 g Sbst. ergaben im Nitrometer bei 23° und 727 mm (korr.) 29.11 ccm NO (reduz.), entsprechend 14.74 % Stickstoff.

0.1053 g Sbst., ebenso analysiert, bei 23° und 727 mm (korr.) 25.05 ccm NO (reduz.), entsprechend 14.88 % Stickstoff.

Durch Lösen in trocknem Äther wurde das Produkt gereinigt und neuerlich im Nitrometer analysiert:

0.0993 g Sbst. ergaben bei 18° und 699.5 mm (korr.) 23.99 ccm NO (reduz.), entsprechend 15.12 % Stickstoff.

Das Öl ist demnach Glycerin-dinitrat (ber. 15.39 % Stickstoff). Die Annahme der Zusammensetzung eines Glycerinsäuredinitrats (ber. 14.29 % Stickstoff) war schon wegen der großen Differenz im Stickstoffgehalt abzuweisen. Die Darstellung des *p*-Nitrobenzoylesters mußte nicht nur hierin, sondern auch in der Frage, ob α,α- oder α,β-Glycerindinitrat vorlag, völlige Klarheit schaffen.

Entsprechend den Angaben von Will[2]) wurde 1 g des Öles in Wasser suspendiert und 1 g *p*-Nitrobenzoylchlorid (1 Mol.) in ätherischer Lösung und 0.22 g Ätznatron (1 Mol.) in wäßriger Lösung zugefügt. Nach ½-stündigem Schütteln wurde die ätherische Lösung abgetrennt, die nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende wachsartige Masse, in der schon einige Krystalle eingebettet sind, mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei gelbliche, feine Krystallnadeln (Schmp. 94—95°) erhalten werden.

---

[1]) Chem.-Ztg. **34**, 429 [1910]. [2]) Diese Berichte **41**, 1107 [1908].

Die Gesamtstickstoff-Bestimmung wurde nach der Methode von Berl-Jurissen[1]) durchgeführt und ergab:

0.0721 g Sbst. lieferten bei 20.5° und 703.6 mm (korr.) 17.55 ccm NO (reduz.), entsprechend 13.11 % Stickstoff (ber. für Glycerindinitrat-*p*-nitrobenzoylester 12.69 % Gesamtstickstoff).

Will (loc. cit.) gibt für den *p*-Nitrobenzoylester des α,α-Glycerindinitrats (Dinitrat K) den Schmp. 94° und für den gleichen Ester des α,β-Dinitrats (Dinitrat F) den Schmp. 81° an. Es wurde demnach durch die stufenweise erfolgende Verseifung des Glycerintrinitrats das α,α-Glycerindinitrat gebildet.

Die ausgeätherte Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der hygroskopische Rückstand, der brennend schmeckt und Fehlingsche Lösung reduziert, im Soxhletschen Extraktionsapparat mit Alkohol extrahiert. Event. gebildete Glycerinmononitrate oder Glycerin mußten durch Darstellung der *p*-Nitrobenzoylester identifiziert werden können. Das nach dem Abdestillieren des Alkohols zurückbleibende, in geringer Menge resultierende feste Produkt reagierte mit *p*-Nitrobenzoylchlorid nicht. Demnach ist die Abwesenheit von Glycerinmononitraten und Glycerin in der alkoholischen Lösung dargetan und die S. 1422 ausgeführte Schlußfolgerung berechtigt, daß die Verseifungs- bezw. Umwandlungsgeschwindigkeiten dieser Stoffe unter den gewählten Bedingungen größer sind als ihre Bildungsgeschwindigkeit.

2. Ammoniak-Bestimmung.

250 ccm der ursprünglichen alkoholischen Mutterlauge (Gesamtmenge 3000 ccm) werden nach dem Verdünnen mit Schwefelsäure angesäuert, der Alkohol abdestilliert, nach dem Alkalischmachen im Destillationskolben von Berl-Smith[2]) das Ammoniak in vorgelegte Säure überdestilliert und der Überschuß dieser zurückgemessen. Auf die Gesamtmenge der alkoholischen Mutterlauge berechnet, ergibt sich eine Bildung von 0.0093 g Ammoniak.

Untersuchung des Salzgemisches B.

Das braune, zähe Salzgemisch wurde in 250 ccm Wasser gelöst. Die rotbraune, schwach alkalische Lösung reduziert Fehlingsche Lösung. Beim Ansäuern entweichen Kohlendioxyd und nitrose Gase, und ein deutlicher Geruch nach Blausäure wird wahrnehmbar.

I. Bestimmung der mit Wasserdampf flüchtigen Säuren.

An einem Berl-Smithschen Destillationskolben waren durch ein Gabelrohr ein mit Wasser und Barythydrat beschickter Wasserdampf-

---

[1]) Ztschr. f. angew. Chem. **23**, 241 [1910].

[2]) Diese Berichte **40**, 905 [1907].

Entwickler und eine Sauerstoffbombe vorgeschaltet. Andererseits waren an den Kolben ein Kühler mit Peligot-Rohr und Absorptionsspirale[1]), letztere beide mit $^1/_5$-n. Natronlauge beschickt, angeschlossen. In den Destillationskolben wurden 25 ccm der wäßrigen Lösung des Salzgemisches eingebracht, mit Wasser verdünnt und unter fortwährendem Dampf- und Sauerstoff-Einleiten mit Phosphorsäure versetzt, bis der Farbenumschlag in Gelb die saure Reaktion anzeigte. Das durch Zersetzung von Nitriten entwickelte Stickoxyd wird durch den eingeführten Sauerstoff oxydiert und dadurch eine quantitative Absorption der nitrosen Gase ermöglicht. Die aus der Absorptionsspirale ins Freie tretenden unabsorbierten Gase sind geruchlos. Wird der Versuch ohne gleichzeitiges Einleiten von Sauerstoff durchgeführt, dann werden sehr schwankende Resultate erhalten, bedingt dadurch, daß infolge ungenügender Oxydation des Stickoxyds ein Teil hiervon die Absorptionsapparate unabsorbiert verläßt. Die Wasserdampf-Destillation bei gleichzeitigem Einleiten von Sauerstoff wird nach vollzogenem Ansäuern $2^1/_2$ Stunden fortgesetzt, bis der Gasraum im Destillationskolben völlig farblos erscheint. Nach erfolgter Rücktitration der unverbrauchten Lauge mit $^1/_5$-n. Salzsäure und Phenolphthalein wird die neutralisierte Reaktionsflüssigkeit nach Devarda auf Stickstoffsäuren untersucht. Die Differenz der zur Neutralisation der Gesamtmenge der flüchtigen Säuren verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_5$-n. Natronlauge und der zur Neutralisation des durch die Reduktion der Stickstoffsäuren entstandenen Ammoniaks verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_5$-n. Säure gibt die flüchtigen, mit Ausnahme von Cyanwasserstoff, stickstofffreien Säuren an.

Für 25 ccm der wäßrigen Lösung wurden gebraucht:

Zur Neutralisation der Gesamtmenge der flüchtigen Säuren 66.21 ccm $^1/_5$-n. NaOH.

Zur Neutralisation des nach Devarda (aus Salpeter- und salpetriger Säure) entwickelten Ammoniaks 53.96 ccm $^1/_5$-n. HCl. Demnach sind 12.25 ccm $^1/_5$-n. NaOH durch andere flüchtige Säuren (H_2CO_3, HCN usw.) neutralisiert worden; letztere betragen 22.7% der Gesamtmenge der flüchtigen Säuren.

II. Nitrit-Nitrat-Bestimmung im Salzgemisch.

Diese Bestimmung wurde nach Meisenheimer und Heim[2]) vorgenommen und lieferte folgende Resultate:

a) 10 ccm der Lösung der Alkalisalze ergaben, mit Kaliumjodid und Salzsäure erhitzt, 36.86 ccm NO (reduz.) aus HNO_2, hierauf mit Eisenchlorür und Salzsäure 15.52 ccm NO aus HNO_3. Demnach ist das Verhältnis

$$\frac{NO_2'}{NO_3'} = \frac{70.3}{30.20} = \frac{2.37}{1}.$$

---

[1]) s. Chem.-Ztg. **34**, 429 [1910].

[2]) Diese Berichte **38**, 3834 [1905].

b) Bei etwa auf gleiche Weise durchgeführten weiteren Versuch ergab sich das Verhältnis:

$$\frac{NO_2'}{NO_3'} = \frac{69.80}{30.20} = \frac{2.31}{1}.$$

III. Ammoniak-Bestimmung im Salzgemisch.

Durch Destillation eines Teils der wäßrigen Lösung mit Natronlauge wurde die Quantität des gebildeten Ammoniaks ermittelt. Sie betrug, auf die Gesamtmenge berechnet, 1.09 g.

IV. Bestimmung von Blausäure, Mesoxalsäure und Oxalsäure.

225 ccm der Lösung des Salzgemisches wurden in einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben angesäuert und unter stetem Durchleiten von Wasserstoff am Wasserbad auf 90° erwärmt. Das kräftig nach Blausäure riechende Destillat wird in einer stark gekühlten Peligot-Röhre aufgefangen, mit Wasser auf 50 ccm verdünnt und je 5 ccm dieser Lösung nach der auf S. 1430 ff. beschriebenen Methode auf Cyanwasserstoff colorimetrisch untersucht. Es ergab sich, daß in der Gesamtmenge des Destillats 0.0073 g Blausäure vorhanden waren.

Das Destillat zeigte, mit salzsaurem *m*-Phenylendiamin erwärmt, starke Aldehydreaktion; indes war die Menge der durch Reaktion mit salzsaurem Phenylhydrazin erhaltenen Phenylhydrazinverbindung zu gering, um eine Identifizierung des die Aldehydreaktion bedingenden Körpers zu ermöglichen.

Die nach dem Ansäuern und Abdestillieren der Blausäure erhaltene gelbbraune Flüssigkeit wurde erschöpfend ausgeäthert. Der Äther nimmt nur eine ganz geringe Menge einer gelben, dickflüssigen, stickstoffhaltigen Masse (wahrscheinlich Glycerindinitrat) auf.

Nach vollzogener Extraktion mit Äther wurde mit Wasser auf 750 ccm aufgefüllt und 500 ccm zur Darstellung von Bariumsalzen verwendet. Die schwefelsaure Lösung wurde mit feingepulvertem Barythydrat neutralisiert, die entstandenen Bariumsalze durch ungenügende Mengen von heißem Wasser fraktioniert gelöst und auf solche Weise vier Fraktionen von Bariumsalzen erhalten.

Nach steigender Schwerlöslichkeit geordnet, ergab sich:

Bariumsalz	a) 0.1151 g	lieferten	0.1046 g	$BaSO_4$	= 53.49 %	Ba
»	b) 0.1001 »	»	0.0920 »	»	= 54.04 »	»
»	c) 0.1092 »	»	0.1006 »	»	= 54.22 »	»
»	d) 0.2522 »	»	0.2382 »	»	= 55.61 »	».

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung ergaben:

Für Bariumsalz a): 0.1619 g Sbst., mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0.0509 g CO_2 und 0.0612 g H_2O, entsprechend 8.57 % C und 1.11 % H.

Für Bariumsalz b): 0.1098 g Sbst. lieferten 0.0395 g CO_2 und 0.0140 g H_2O, entsprechend 9.81% C und 1.42% H.

Das Atomverhältnis Ba:C ist bei Bariumsalz a) 1:1.83, bei Bariumsalz b) 1:2.01, es liegt in den Produkten demnach unreines, krystallwasserhaltiges Bariumoxalat vor, für das sich berechnet:

$$(COO)_2Ba + H_2O. \quad C\ 9.86,\ H\ 0.83,\ Ba\ 56.44.$$

Der Mutterlauge der Bariumsalze wurde nach dem Ansäuern Bleiacetat zugefügt, es wurden aber keine schwer löslichen organischen Bleisalze erhalten.

Die restlichen 250 ccm der ausgeätherten Salzlösung wurden mit verdünnter Silbernitratlösung versetzt, nach kurzem Stehen im Dunkeln von ausgeschiedenem Silbersalz abgetrennt und dieses mit kaltem Wasser gewaschen. Das über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Silbersalz wurde mehrfach mit Königswasser und schließlich mit Salzsäure abgeraucht und das Chlorsilber bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt.

0.1797 g Sbst. ergaben 0.1553 g AgCl, entsprechend 65.04% Silber (ber. für mesoxalsaures Silber $C_3O_5Ag_2$ 65.03% Silber).

Wird das Silbersalz nach erfolgter Filtration mit heißem Wasser gewaschen, so ergibt sich ein höherer Wert: 66.40% für Silber. Wird heiß mit Silbernitrat gefällt und das Silbersalz heiß ausgewaschen, so steigt der Gehalt des Silbersalzes bis 67.28% Silber. Es hängt dies mit der Zersetzlichkeit des mesoxalsauren Silbers zusammen, das beim Erwärmen unter Abspaltung von Kohlendioxyd in oxalsaures und metallisches Silber zerfällt[1]).

Das Filtrat vom mesoxalsauren Silber wird mit Salzsäure versetzt, von ausgeschiedenem Chlorsilber abgetrennt und in der Hitze mit ammoniakalischer Calciumchloridlösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißer, krystallinischer Körper aus, der bis zum Verschwinden der Chloridreaktion im Filtrate mit heißem Wasser ausgewaschen wird. Das über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz ergibt folgende Analysenwerte:

0.1497 g Sbst. liefern nach dem Glühen 0.0509 g CaO = 34.00% CaO.

Ber. für Calciumoxalat: $\begin{matrix} COO \\ \vdots \\ COO \end{matrix}\!\!>Ca + 2H_2O$: 34.18% CaO.

0.1337 g Sbst. verbrauchen 16.53 ccm $^1/_{10}$-*n*. $KMnO_4$-Lösung.

Berechneter Verbrauch für $\begin{matrix} COO \\ \vdots \\ COO \end{matrix}\!\!>Ca + 2H_2O$: 16.29 ccm $^1/_{10}$-*n*. $KMnO_4$.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums, April 1910.

---

[1]) Petriew, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **10**, 72 [1879].

227. E. Berl und Max Delpy: Über die quantitative colorimetrische Bestimmung kleiner Blausäure-Mengen.

(Eingegangen am 27. April 1910.)

Zur quantitativen Bestimmung kleiner Blausäuremengen (von 0.004 g bis 0.00004 g HCN in 1 ccm) kann man mit Vorteil die colorimetrische Vergleichung der Farbintensität von Pseudolösungen des aus Cyanwasserstoff gebildeten Berlinerblaus heranziehen. Bei Beobachtung der angegebenen einfachen Vorschrift kann die Ermittlung mit einem Fehler von höchstens 5 % durchgeführt werden.

Die zu untersuchende Lösung wird mit Kalilauge 1:1 alkalisch gemacht; ein großer Überschuß ist zu vermeiden, da er die Lösung zu sehr verdünnt und außerdem durch die beim späteren Ansäuern erfolgende Temperaturerhöhung leicht Verluste bedingt. Zur alkalischen Lösung setzt man oxydhaltige Ferrosulfatlösung (1:30) hinzu (auf 1 Mol. HCN mindestens 2 Mol. $FeSO_4$), läßt das Gemisch mindestens 10 Minuten unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen, kocht je nach dem Gehalte an Blausäure 2—15 Minuten, läßt vollkommen abkühlen und versetzt in der Kälte mit 10-prozentiger Salzsäure bis zur sauren Reaktion. Nach einiger Zeit wird der ursprünglich graugrüne Niederschlag rein blau und das Berlinerblau setzt sich zu Boden. Werden farblose Flüssigkeiten untersucht, so bringt man nach ca. 5 Stunden die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit auf genau 100 ccm, schüttelt kräftig durch, wobei eine für die Dauer der Untersuchung haltbare Suspension entsteht und vergleicht im Krüß'schen Colorimeter die Farbintensität mit einer auf gleiche Weise bereiteten Vergleichslösung aus 1 ccm KCN-Lösung, welche 0.01 g oder 0.001 g KCN enthält. Die Vergleichslösung mit dem suspendierten Niederschlag kann mehrere Wochen aufbewahrt werden, ohne an Farbintensität einzubüßen. Ist die über dem Berlinerblau stehende Flüssigkeit stark gefärbt, so wird sie vorsichtig vom Niederschlage abgegossen und durch destilliertes Wasser ersetzt. An Blausäure oder Cyaniden sehr arme Lösungen geben die Berlinerblau-Reaktion nicht. Man kann dennoch bis zu einer Verdünnung von 0.00004 g CNH in 1 ccm brauchbare meßbare Resultate erhalten, wenn man die schwach saure Lösung im Schütteltrichter 8—10-mal mit wenig Äther ausschüttelt, hierauf den Äther mit ganz wenig Lauge schüttelt, worauf dann fast alle Blausäure in wesentlich angereicherter Form in die alkalische Lösung übergeführt wird, welche man wie oben angegeben weiter behandelt. Versuche, das ausgefällte Berlinerblau mit Oxalsäure in Lösung zu bringen, ergaben keine guten Resultate. Man erhält hierbei blaugrüne, trübe Lösungen, welche sich im

Colorimeter mit den durch einfaches Aufschütteln des Berlinerblaus mit Wasser erhaltenen Pseudolösungen schwer vergleichen lassen. Alkalihalogenide beeinflußten die Reaktion nicht.

	mg KCN in 1 ccm	KOH 1 : 1 Tropfen	$FeSO_4$ 1 : 30 Tropfen	Zeit des Stehenlassens vor dem Kochen Minuten	Zeit des Stehenlassens nach dem Ansäuern Stunden	Abweichung vom tatsächl. Gehalt in Prozent	Bemerkung
1)	1	2	20	10	5	1	nach 14 Tagen ungeändert
2)	1	2	10	10	5	0	
3)	1	2	10	10	15	0	
4)	1	2	10	30	6	0	
5)	1	2	10	120	6	0	
6)	2	2	20	10	15	0	
7)	5	2	20	10	15	5	
8)	10	6	50	20	20	0	
9)	2	2	2	0	15	30	fehlerhaft weg. sofort. Kochen u. Ansäuern, zu wenig Eisensalz.
10)	2	50	5	0	3	70	ebenso wie bei 9, ferner zuviel KOH.
11)	1	2	2	0	12	30	Oxalsäure zugesetzt, Farbenton schwer vergleichbar.

Analyse eines Kirschlorbeerwassers.

1 ccm Kirschlorbeerwasser mit 10 Tropfen KOH (1:30), 30 Tropfen $FeSO_4$ (1:30), 10 Minuten vor dem Kochen und 5 Stunden nach dem Ansäuern stehen gelassen, ergab mit einer Lösung von 0.001 g KCN (0.0004 g HCN) in 1 ccm colorimetrisch verglichen einen 1.48 mal so hohen Gehalt an Blausäure als die Vergleichslösung, demnach 0.000592 g HCN in 1 ccm.

Mit Silbernitrat titriert, ergab das gleiche Kirschlorbeerwasser einen Gehalt von 0.0006 g HCN in 1 ccm, also mit der colorimetrischen Methode sehr gut übereinstimmend.

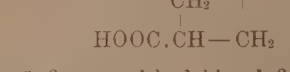
Zürich, Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums, April 1910.

228. C. Harries und Baron John Palmén: Über die Oxydation des Camphens mit Ozon.

(Eingegangen am 3. Mai 1910.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

In seiner Publikation: »Über die Konstitution des Camphens: seine Oxydation mit Ozon« hat Semmler[1]) festgestellt, daß Camphenozonid sowohl durch Spaltung mit Wasserdampf, wie durch Vakuumdestillation nicht nur Camphenilon, sondern auch δ-Oxycamphenilonsäure liefert. Dieser Säure erteilt er folgende Konstitution:



Über ihre Bildung äußert er sich dahin, daß sie nur durch eine ganz eigentümliche Ozonidspaltung entstanden sein könnte. Da nach einer D. R.-P.-Anmeldung[2]) bei der Einwirkung von Ozon auf Camphen glatt Camphenilon gewonnen werden sollte und Semmler angibt, daß er zu seinen Versuchen das Rohcamphen benutzt hat, so schien hier noch eine Unklarheit obzuwalten, insofern nämlich die δ-Oxycamphenilonsäure gar nicht vom eigentlichen Camphen, sondern von einer dem Rohcamphen beigemengten Verbindung herrühren konnte.

Für unsere Versuche versuchten wir nun ein möglichst reines inaktives Camphen zu benutzen, welches uns auch in einem Präparat von Kahlbaum zur Verfügung gestellt wurde. Es besaß den Schmp. 48—49° (korr.) und den Sdp. 158—159° (760 mm). Ferner wandten wir eine andere Methode zur Spaltung des Ozonids an, die sich neuerdings als sehr zweckmäßig gezeigt hat, wenn es gilt die primären Zersetzungsprodukte festzuhalten. Hierzu wurde das Camphen in der vierfachen Menge Eisessig gelöst und so lange mit starkem Ozon behandelt, bis eine Probe Brom-Eisessig nicht mehr entfärbte. In dieser Weise wurden 80 g Camphen bei einer Temperatur von 10° ozonisiert. Die Lösung erwärmten wir dann auf dem Wasserbade, ohne das Ozonid selbst zu isolieren, solange als Gasentwicklung stattfand. Darauf wurde das Lösungsmittel unter 10 mm Druck soweit abdestilliert, bis die Temperatur im Siedekolben auf 60° stieg. Es ließ sich indessen nicht vermeiden, daß hierbei eine erhebliche Menge Camphenilon mit dem Eisessig überging.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 246 [1909]. [2]) Kl. 12 C 12692.

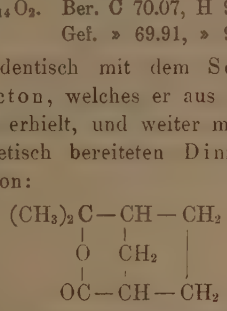
Der farblose Kolbenrückstand betrug 85 g und erstarrte beim Abkühlen krystallinisch. Durch Abpressen ließen sich daraus 32 g einer krystallinischen weißen Substanz gewinnen, der flüssige Anteil wurde der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 8 mm Druck gingen unter 80° ca. 5 g über, welche mit dem früher abdestillierten Lösungsmittel vereinigt wurden, da sie noch etwas Eisessig und Camphenilon enthielten. Von 80—100° siedeten 8 g über, die in der Hauptsache aus Camphenilon bestanden. Von 120—140° destillierten unter geringer Zersetzung 15 g eines Öls, aus welchem noch 10 g von der oben erwähnten festen Substanz abgeschieden werden konnten. Der harzige Kolbenrückstand betrug 10 g.

Die feste Substanz, im ganzen 42 g, wurde viermal aus Äther umkrystallisiert, schmolz dann bei 96—96.5° (korr.) und war optisch inaktiv. Nach der Elementaranalyse besitzt sie die Formel $C_9H_{14}O_2$.

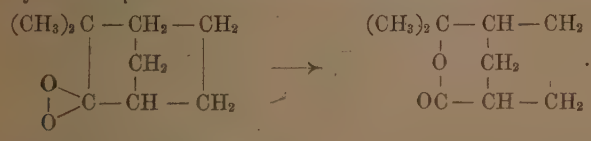
0.1533 g Sbst.: 0.3929 g CO_2, 0.1258 g H_2O.

$C_9H_{14}O_2$. Ber. C 70.07, H 9.17.
Gef. » 69.91, » 9.18.

Das Produkt ist identisch mit dem Semmlerschen δ-Oxycamphenilonsäurelacton, welches er aus der δ-Oxycamphenilonsäure durch Destillation erhielt, und weiter mit dem von Komppa und Hintikka[1]) synthetisch bereiteten Dimethyl-norcampholid von folgender Konstitution:



Dieses Lacton wird somit in einer Ausbeute von 50% bei der Spaltung des Camphen-ozonids gebildet. Wir glauben, daß es das direkte Zersetzungsprodukt derselben ist und nicht die δ-Oxycamphenilonsäure, denn nur in dieser Annahme läßt sich die eigentümliche Ringaufspaltung des Camphens in natürlicher Weise erklären. Bei der Zersetzung des Camphen-ozonids findet nämlich, wie in vielen anderen Fällen[2]), die sogenannte Peroxydspaltung statt, und das primär entstehende Camphenilonperoxyd lagert sich sofort in das Dimethyl-norcampholid um:



[1]) Diese Berichte **42**, 898 [1909].

[2]) Vergl. Harries und Franck, diese Berichte **42**, 454 [1909].

Mit dieser Umlagerung steht ersichtlich die von Baeyer und Villiger[1]) bei der Einwirkung von Caros Reagens auf gesättigte Ketone entdeckte Reaktion in nahen Beziehungen. Sie nehmen ebenfalls die primäre Bildung eines Superoxyds an, welches sich sofort in ein Lacton umlagert.

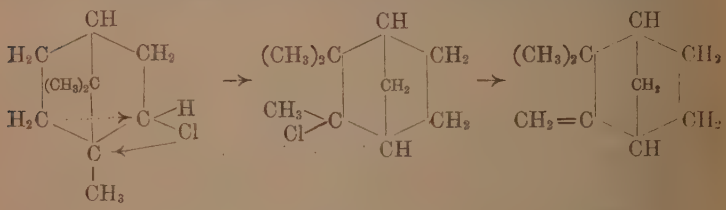
Das zweite Spaltungsprodukt des Camphen-ozonids ist Camphenilon. Wegen ihrer großen Flüchtigkeit gelang es uns nicht, diese Substanz in einwandsfreier Weise quantitativ zu bestimmen. Nach ungefährer Schätzung betrug die Ausbeute daran aber mindestens 30%. Wir wiesen es vermittels des Semicarbazons vom Schmp. 222—223° nach.

0.150 g Sbst.: 0.3361 g CO_2, 0.1204 g H_2O.

$C_{10}H_{17}N_3O$. Ber. C 61.47, H 8.79.
Gef. » 61.11, » 8.98.

Außer wenig Formaldehyd konnten wir andere Spaltungsprodukte in greifbaren Mengen bei der Zersetzung des Camphen-ozonids mit Eisessig nicht auffinden.

Aus dem Mitgeteilten geht klar hervor, daß die Konstitution des Camphens durch Formel III wiedergeben wird, seine Bildung aus Bornylchlorid (I) erklärt sich nach der Pinakolin-Umlagerung, d. h. Chlor und die Gruppe $-CH_2-CH_2-R$ wechseln ihre Plätze:



I. II. III.

Dies hat Wagner[2]) schon vor 10 Jahren mit bewunderungswürdiger Schärfe erkannt, aber auch die alte Tiemannsche Camphen-Formel kommt in gewisser Weise wieder zu Ehren.

Kiel und Helsingfors.

[1]) Diese Berichte **33**, 858 [1900]. [2]) Diese Berichte **33**, 2124 [1900].

229. Franz Fischer und Otto Hähnel: Über die Reindarstellung von Argon und Stickstoff.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. April 1910.)

In Band **41** der »Berichte« haben Franz Fischer und Oskar Ringe[1]) ein Verfahren zur Darstellung von Argon aus Luft mittels Calciumcarbids bekannt gegeben. Die Dichtebestimmungen des so hergestellten sogenannten Rohargons ergaben im Mittel 19.94. Das Gas konnte also für rein gelten, da auch Rayleigh und Ramsay für Rohargon die Dichte 19.94 angeben. Ganz reines Argon, d. h. solches, welches durch die fraktionierte Destillation des verflüssigten Gases von den übrigen Edelgasen, namentlich dem leichteren Neon (d = 10), befreit ist, hat nach Ramsay die Dichte 19.955.

Mit dem von Ringe dargestellten Argon hat nun Iliovici[2]) Versuche zur Darstellung von Verbindungen des Argons mit Metallen angestellt. Dabei wurde aber keine Argonverbindung, sondern meist nur Metall, manchmal in pyrophorer Form, erhalten. Häufig entstanden geringe Mengen von Metallnitriden.

Es ist nun möglich, daß das Argon erst während der Versuche Iliovicis durch Eindringen minimaler Spuren von Luft in die Apparatur verunreinigt worden ist. Andererseits war es auch denkbar, daß das nach dem zitierten Verfahren gewonnene Argon, trotz der mit Ramsays Angaben übereinstimmenden Dichte, doch nicht absolut frei von jeder Spur von Stickstoff war. Wie Soddy angibt, sind die letzten Reste von Stickstoff nur sehr schwer aus dem Argon zu entfernen. Solche geringen Mengen lassen sich dann ebensowenig durch die Dichtebestimmung, wie durch die Spektralanalyse auffinden.

Für genauere Arbeiten mit Argon erschien es daher zweckmäßig, das Gas einem noch intensiveren Reinigungsprozeß zu unterwerfen. Wir ließen zu diesem Zweck das Gas automatisch dauernd über glühendes Calcium streichen und zwar in einer kreisförmig geschlossenen Apparatur, die vollkommen dicht von der Außenluft abgeschlossen war. In der Rotglut absorbiert das Calcium bekanntlich den Stickstoff äußerst energisch unter Bildung von Calciumnitrid.

Die hierbei gebrauchte Apparatur darf insofern noch ein besonderes Interesse beanspruchen, als sie allgemein zur Reindarstellung von Gasen verwendet werden kann.

[1]) Diese Berichte **41**, 2017 [1908].
[2]) Diese Berichte **41**, 3802, 4449 [1908]; **42**, 527 [1909].

Apparatur.

Die Figur 1 [illegible] ungefähr 60-mal verkleinertes Bild des Apparates. Von den Gasometern *A* und *B* aus wird das rohe Gas zunächst durch eine 1.5 m lange und ca. 2 cm weite Eisenröhre geleitet, in der sich das glühende Calcium befindet. Zur Erhitzung liegt sie in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen, zu dessen beiden Seiten die Röhre um ca. 20 cm herausragt. Von hier führt die Leitung in den Ofen *H*, wo das Argon in einer ebensolchen Eisenröhre über glühendes Kupferoxyd streicht. Letzteres hat den Zweck,

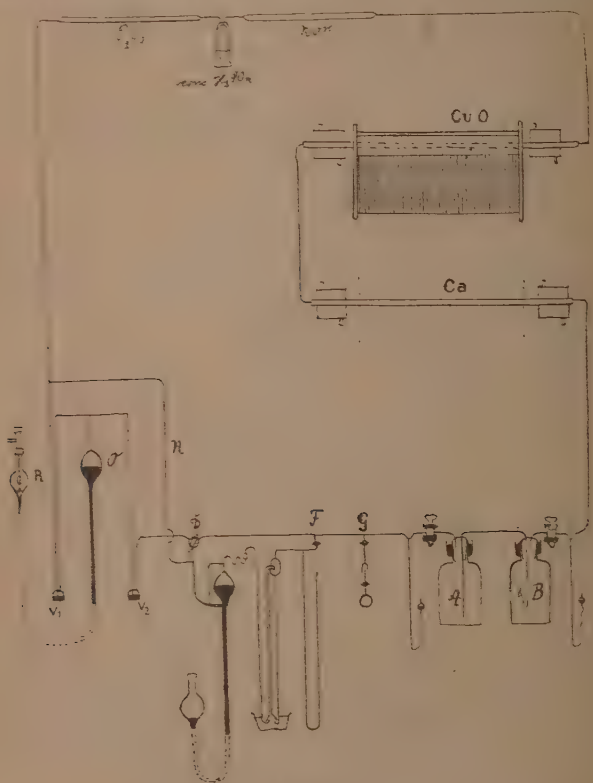


Fig. 1.

den Wasserstoff und das Kohlenoxyd zu oxydieren, die aus Wasserdampf und glühendem Carbid oder glühender Kohle entstehen können oder ev. aus den Heizgasen durch die glühenden Eisenröhren in den Apparat hinein diffundieren. Um diese Diffusion von H_2 und CO möglichst zu verhindern, sind auch die Eisenröhren noch mit ca. 2 mm starkem Kupferblech umgeben worden. Zur Beseitigung von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd, welche von den

eingedrungenen Gasen (H_2 und CO) herrühren, streicht das Argon alsdann über festes Kaliumhydroxyd, durch konzentrierte Schwefelsäure und endlich über Phosphorpentoxyd. Von den Trocknungsgefäßen führt die Leitung dann in die Pumpe, die das Gas selbsttätig in Kreislauf setzt, und von da in die Gasometer zurück. Durch die Vorrichtung *R*, die in der Ringeschen Arbeit näher beschrieben ist, wird der Kolben *O* der Pumpe abwechselnd mit Quecksilber gefüllt und dann entleert. Die beiden Quecksilberventile v_1 und v_2 bewirken, daß beim Steigen des Quecksilbers in dem Gefäß *O* das Gas daraus in die Leitung nach rechts geschoben wird, während beim Fallen Gas aus der Leitung von links in den Kolben einströmt. Den Antrieb besorgte eine gewöhnliche Stiefelpumpe, die durch einen Elektromotor in Gang gesetzt wurde. Bei *D* befindet sich ein Dreiweghahn, der die in *D* angeschlossene Töpler-Pumpe abzusperren gestattet. In *F* ist eine Vorrichtung angesetzt, um das Gas, welches mit der Töpler-Pumpe aus der Leitung herausgepumpt wird, in die Gasometer hinüberzudrücken. Das trichterförmig erweiterte untere Ende dieses Auffangerohres kann leicht über die unter Quecksilber liegende Öffnung des Capillarrohres der Pumpe gestellt werden. Da das aus der Pumpe austretende Gas Quecksilber mit in das Auffangerohr emporschleudert, so ist die etwa 90 cm lange Auffangeröhre oben zu einer kleinen Birne erweitert, von der das hochgerissene Quecksilber in einem engeren Rohr wieder unter den Trichter hinabgeführt wird. Eine Glasfeder, vermittels welcher die Auffangevorrichtung an die Leitung angesetzt ist, ermöglicht es, daß erstere mit Leichtigkeit über das untere Fallrohrende der Töpler-Pumpe gesetzt und wieder entfernt werden kann. Bei *G* endlich ist ein Schliff angesetzt, durch den der zur Dichtebestimmung nötige Wägekolben an die Leitung angeschlossen wird. Damit die Gefahr des Eindringens von Luft in den Apparat während der Zirkulation vermieden bleibt, sind die sämtlichen Teile, soweit sie aus Glas bestehen, mit einander verschmolzen. Nur da, wo die Glasleitung an die Eisenröhren stieß, wurden Kautschukstopfen verwendet. Diese Verbindungsstellen bekamen aber Quecksilberdichtung.

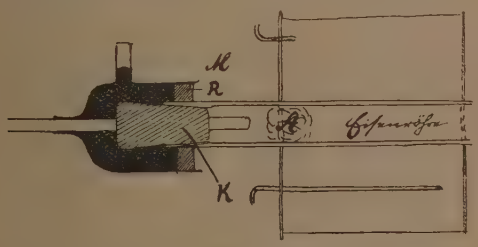


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt eine solche Stelle im Querschnitt. Die Glaskappe *M* für die Quecksilberdichtung ist mit dem Gummiring *R* fest auf das Eisenrohr aufgesetzt. Um zu verhindern, daß die Wärmestrahlung aus dem Innern der Röhre den Kautschukstopfen *K* erwärmt und eine Gasabgabe veranlaßt, liegt davor in der Röhre ein Asbestpfropfen. Auch durch Wärmeleitung kann die

Hitze des Ofens nicht bis zur Dichtungsstelle vordringen, da die Enden bei Eisenrohren mit aufgelöteten Wasserkühlern aus Blech umgeben sind und kalt gehalten werden.

Während früher die als Gasometer dienenden Flaschen mit Kautschukstopfen und Quecksilberdichtung verschlossen wurden, verwandten wir diesmal Flaschen, in deren Hals eine Glaskappe eingeschliffen war. In die Glaskappen waren die Zuleitungsröhren eingeschmolzen. Fig. 3 zeigt einen solchen Gasometer. Die Schliffe sind eingesiegelt und stehen außerdem noch unter Quecksilberdichtung.

Zum Abschluß der Gasometer sind Glashähne in Anwendung gebracht worden, die ein Eindringen der Luft von außen vollkommen unmöglich machen.

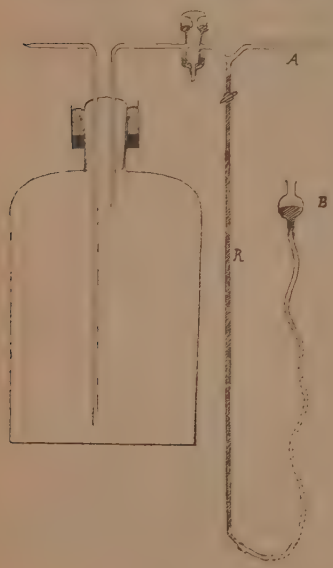


Fig. 3.

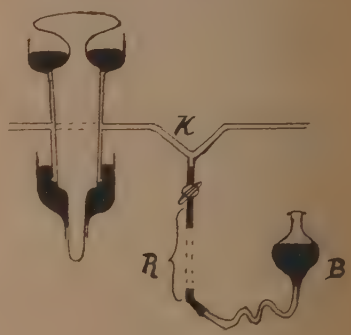


Fig. 4.

Wie aus der Fig. 4 zu ersehen ist, trägt der Hahnschliff oben und unten Quecksilberdichtung. Ist der Hahn, dessen linkes Ansatzrohr mit dem Gasometer verschmolzen ist, geschlossen, so wird außerdem noch das Kniestück *K* mit Quecksilber gefüllt. Es kann dann also die atmosphärische Luft gar nicht bis zu dem Schliff vordringen, falls ihr etwa durch Bildung von Schlieren im Hahn ein Weg in das Innere des Gasometers gebahnt werden sollte. Das Einlassen des Quecksilbers in das Kniestück geschieht, während dasselbe evakuiert ist, aus dem Kolben *B* durch die 90 cm lange Röhre *R* hindurch. Das Quecksilber erfüllt dann nicht nur das Kniestück, sondern dringt bis an das Hahnkücken vor und legt sich dort an. Soll der Hahn geöffnet werden, so wird erst der Raum vor dem Kniestück evakuiert, dann wird der Niveaukolben *B* gesenkt und der kleine Absperrhahn unterhalb des Kniestücks geöffnet. Bei genügend tiefer Senkung des Niveaukolbens fließt dann das Quecksilber aus dem Kniestück aus und gibt dasselbe frei[1].

[1]) Der rechtsseitige Schenkel des Kniestücks steigt in Wirklichkeit etwas höher als der linke (vergl. Fig. 4).

Zur vollkommenen Evakuation der Leitung vor Beginn der Zirkulation ist noch von der Töpler-Pumpe aus der Zirkuliervorrichtung parallel eine Hilfsleitung M angesetzt worden, die nach dem Gebrauch abgeschmolzen wurde. Ohne sie hätte die Leitung von den Gasometern über die Verbrennungsöfen bis zur Zirkulierpumpe nur höchstens bis auf 10 mm ausgepumpt werden können, da die Quecksilberventile v_1 und v_2 mit ihrer 1 cm langen Quecksilbersäule in der Leitung liegen.

Nachdem die mit rohem Argon gefüllten Gasometer an die Leitung angeschlossen waren, wurde diese evakuiert, die Gasometerhähne geöffnet und die Zirkulation begonnen. In dem etwa 150 ccm fassenden Kolben der Zirkuliervorrichtung hob und senkte sich das Quecksilber sechsmal in der Minute; es wurde also nicht ganz 1 l Gas pro Minute weitergepumpt. Der Apparat blieb dann 100 Stunden ununterbrochen in Tätigkeit. Bei dieser Dauer war anzunehmen, daß, wenn die letzten Reste Stickstoff überhaupt von dem Calcium herausgenommen werden, die Reinigung eine praktisch vollständige war. Daß während der Zirkulation das Gas nicht durch eindringende Luft verunreinigt werden konnte, zeigte die voraufgegangene Prüfung des Apparates auf Dichtigkeit. In ihm hatte sich das höchste Vakuum 48 Stunden gehalten.

Leuchterscheinungen.

Bei der Zirkulation des Argons beobachteten wir in der Dunkelheit jedesmal, wenn das Quecksilber in dem Pumpenkolben O der Zirkuliervorrichtung fiel, ein intensives Aufleuchten, vermutlich herrührend von der Entladung entgegengesetzter Reibungselektrizitäten in dem mit Quecksilberdampf beladenen Argon. Das Spektrum des Lichtes schien uns das Quecksilberspektrum zu sein. Eine ähnliche Erscheinung wurde kürzlich im Laboratorium von Ramsay beim Neon beobachtet. Im hiesigen Institut hat Froböse Ähnliches beim Helium bemerkt. Gegen Schluß der Reinigung des Argons konnte man das Aufleuchten am hellen Tage sehen, wenn man nur mit der Hand einen schwachen Schatten erzeugte. Bemerkt sei hier noch, daß das Argon nahezu Atmosphärendruck hatte. Das Aufleuchten war übrigens auch dauernd in den Ventilen v_1 und v_2 zu sehen, wenn das Argon durch das Quecksilber dieser Ventile hindurchperlte. Diese interessanten Erscheinungen sind sonst nur beim Schütteln von Quecksilber in ganz hoch evakuierten, trocknen Glasgefäßen zu beobachten. Die Gegenwart absolut reiner und trockner Edelgase, selbst von Atmosphärendruck, verhindert die Erscheinung nicht, begünstigt sie vielleicht sogar. Möglicherweise hängt dies mit der chemischen Inaktivität der Gase zusammen.

Dichtebestimmung.

Zur Kontrolle des so rein dargestellten Argons wurden mehrere Dichtebestimmungen ausgeführt.

Der Wägekolben, der mittels Schliffes an die Leitung angesetzt werden konnte, besaß einen kleinen, aber gut schließenden Hahn. Sein Gewicht betrug 17.3377 g bei einem Volumen von 247.6 ccm. Als Tariergefäß diente ein Kolben von wenig größerem Fassungsraum, der durch Einwerfen von abgemessenen Glasstückchen auf denselben Hohlraum wie die Wägekolben gebracht worden war. Das erlangte Übergewicht über den letzteren wurde durch einen Glashaken ausgeglichen, der beim Wägen neben den Wägekolben gehängt wurde. Es waren also bei beiden Gefäßen sowohl die inneren Hohlräume als auch die Glasgewichte und damit die Glasvolumina gleich, folglich auch das äußere Volumen, weshalb beide Gefäße in der Luft unter allen Bedingungen stets denselben Auftrieb zeigen mußten. Der Tarierkolben wurde leergepumpt und zugeschmolzen.

Bei der Wägung befand sich der mit Argon gefüllte Kolben auf der linken Wagschale, sein Tarierkolben auf der rechten. Das Übergewicht gab also direkt das Gewicht der Gasmenge an.

Nach dem Ansetzen an die Leitung wurde der Wägekolben zunächst mit der Töpler-Pumpe evakuiert. Alsdann wurde die Verbindung mit den Gasometern hergestellt. Da das darin befindliche Argon unter einem Unterdruck von ca. 50 mm gegen die Atmosphäre stand, so wurde die Töpler-Pumpe auch mit Gas gefüllt und dann wurde dasselbe aus ihr mit Hilfe der Auffangevorrichtung in den Wägekolben gedrückt. Der Gasometerhahn war natürlich vorher geschlossen worden. So konnte der Wägekolben mit Gas von jedem beliebigen Druck gefüllt werden. Dieser wurde an dem angeschlossenen Manometer abgelesen. Die Bestimmung des Luftdruckes geschah mit einem Normalbarometer. Die Ablesungen wurden mit einem Kathetometer vorgenommen.

Der Wägekolben tauchte während des Füllens mit Argon in Wasser, dessen Temperatur nach 15 Minuten auf $^1/_{10}{}^0$ genau bestimmt wurde; sie wurde dann als die Temperatur des Gases angenommen.

Die Wägung des Kolbens fand erst statt, nachdem er sorgfältig mit einem Leinenlappen und Filtrierpapier getrocknet war und eine Stunde im Wägezimmer gehangen hatte. Daß durch das Abtrocknen keine Fehler entstanden, war durch einen besonderen Versuch vorher festgestellt worden. Nach der Wägung wurde der Kolben wieder an die Leitung gesetzt, das Argon in den Gasbehälter zurückgepumpt und der Kolben zur Sicherheit noch einmal luftleer gewogen.

Aus dem gefundenen Argongewicht, dem Volumen des Kolbens, Druck und Temperatur wurde dann in bekannter Weise die Gasdichte berechnet. Aus der Proportion:

$$\frac{\text{Argondichte}}{\text{Sauerstoffdichte}} = \frac{\text{Argonlitergewicht}}{\text{Sauerstofflitergewicht}}$$

ergab sich dann die Dichte des Argons, bezogen auf die Dichte des Sauerstoffs, letztere willkürlich $= 16$ gesetzt.

Die Bestimmungen, die sämtlich bei annähernd Atmosphärendruck ausgeführt wurden, ergaben die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte.

Tabelle 1.

Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
758.7	16.6	0.4148	19.93
761.7	16.2	0.4174	19.94
729.4	13.8	0.4032	19.95
756.6	15.0	0.4169	19.97
765.7	14.8	0.4217	19.95
768.2	13.1	0.4252	19.94
762.0	14.0	0.4213	19.98

Als Mittel ergibt sich für die Dichte des reinen Rohargons hieraus 19.945. Der Wert ist um 0.005 größer als der, den Ramsay und Travers angeben.

Darstellung und Dichtebestimmung von reinem Stickstoff.

Da nach den Angaben der Literatur vollkommen von Sauerstoff freier Stickstoff nur sehr schwierig herzustellen ist, so haben wir für die Reindarstellung von Stickstoff unsere bewährte Apparatur benützt. Wir ließen den aus einem Gemisch von Kaliumnitrit und Ammoniumchlorid hergestellten Stickstoff 100 Stunden über glühendes Kupfer zirkulieren. Die Apparatur wies in diesem Falle nur die Änderung auf, daß die in Ofen *I* befindliche Eisenröhre nicht mit Calcium-, sondern mit Kupferspänen gefüllt war. Im Gegensatze zum Argon trat im Stickstoff keinerlei Leuchterscheinung auf.

Die Dichtebestimmungen des so gereinigten Stickstoffs wurden genau wie beim Argon ausgeführt. Sie ergaben die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte.

Tabelle 2.

Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
763.5	15.65°	0.29445	14.013
754.9	12.20°	0.2949	14.023

Als Mittel erhielten wir also die Dichte 14.018. Wie sich später bei der Verwendung des Stickstoffs zeigte, sind ihm in der Tat auch die letzten Spuren von Sauerstoff entzogen worden.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur zur Darstellung ganz reinen Rohargons beschrieben. Dieselbe ist allgemein anwendbar für die Reindarstellung von Gasen.

2. Das so rein gewonnene Argon hatte die Dichte 19.945. Dieser Mittelwert stimmt praktisch mit dem von Ramsay ermittelten überein.

3. Der in dieser Apparatur rein dargestellte Stickstoff hatte im Mittel die Dichte 14.018.

4. Während der Zirkulation des Argons wurden mit fortschreitender Reinigung intensive Leuchterscheinungen beobachtet. Für Neon und Helium ist Ähnliches bereits bekannt. Bei der Zirkulation des Stickstoffs blieb die Erscheinung aus.

Berlin, April 1910.

230. Franz Fischer und Fritz Schröter: Neue Untersuchungen über die Verbindungsfähigkeit des Argons.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. April 1910; vorgetragen in der Sitzung vom 28. Juni 1909 von Franz Fischer.)

Die Vorarbeiten zu diesen Untersuchungen sind in den Veröffentlichungen von Franz Fischer und G. Iliovici[1]) niedergelegt. Auch bezüglich der Versuche anderer Forscher, Argonverbindungen darzustellen, verweisen wir auf diese; dort findet sich eine eingehende Literaturzusammenstellung.

Die von Franz Fischer und G. Iliovici angewendete Methode der Erzeugung eines Lichtbogens in flüssigem Argon durfte als aussichtsreich betrachtet werden, denn eine ganz ähnliche Methode der plötzlichen Abkühlung hatte früher bei der thermischen Bildung des Ozons vorzügliche Dienste geleistet[2]). Wenn Argonverbindungen von einer ähnlichen Instabilität, wie sie das Ozon besitzt, bei hohen Temperaturen existieren, so war es denkbar, daß eine ähnlich rasche Abkühlung wie beim Ozon zu ihrer Konservierung ausreichen würde. Wurde doch beim Einführen glühender Nernst-Stifte in flüssigen Sauerstoff das an dem hoch temperierten Stift gebildete Ozon durch die plötzliche Abkühlung am flüssigen Sauerstoff konserviert.

Von diesem Prinzip ausgehend, erzeugten damals Franz Fischer und Iliovici Lichtbögen zwischen Metallelektroden in flüssigem Argon. Die etwaigen Verbindungen des Argons mit den Metalldämpfen des Lichtbogens mußten sich dann nachher in den Verstäubungsprodukten der Elektroden finden und beim Erhitzen dieser im Vakuum ihre Existenz durch Abgabe von Argon verraten.

Bekanntlich verliefen diese Versuche in Bezug auf Argonverbindungen negativ. Positiv waren sie in Bezug auf einige neue Metall-

[1]) Diese Berichte **41**, 3802, 4449 [1908]; **42**, 527 [1909].

[2]) Diese Berichte **39**, 956 [1906]; **40**, 1113 [1907].

nitride, deren Entstehung auf eingedrungenen Stickstoff, also unvollkommene Abdichtung gegen die Luft, zurückgeführt wurde. Beim Zinn entstand, nachdem die Luftspuren durch Bildung von Zinndioxyd und Zinnnitrid verbraucht waren, pyrophores Zinn. So viel über das Ergebnis der Vorarbeiten.

Um nun die Frage nach der Reaktionsfähigkeit des Argons unter den Bedingungen der Bogenentladung und der plötzlichen Abkühlung endgültig zu entscheiden, war dreierlei nötig. Erstens mußte ein neuer Beweis für die Brauchbarkeit der Methode erbracht werden. Zweitens war es nötig, die Untersuchung über sämtliche Metalle des periodischen Systems auszudehnen. Drittens war es unerläßlich, durch Darstellung von Gasen äußerster Reinheit und durch Vervollkommnung der Apparatur einwandfreie Versuchsbedingungen zu schaffen.

Die Darstellung ganz reinen Argons hat der eine von uns in Gemeinschaft mit O. Hähnel unternommen. Die genaue Beschreibung des Verfahrens, das in automatisch erfolgender Zirkulation des Rohgases über den Reinigungsmitteln innerhalb einer absolut luftdichten Apparatur besteht, findet sich in der Dissertation von Hähnel[1]) und ein Auszug in der hier vorangehenden Mitteilung: Über die Reindarstellung von Argon und Stickstoff.

Als Reinigungsmittel dienten außer den üblichen Absorptionsmitteln: Kalilauge, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid, für das Rohargon: glühendes Calcium und Kupferoxyd (letzteres zur Oxydation von Wasserstoff bezw. Kohlenoxyd), für den Stickstoff: glühendes Kupfer und Kupferoxyd. Das gewonnene Argon besteht zu 99.9 % aus reinem Argon, der Rest im Betrage von 0.1 % ist ein Gemisch von He, Ne, Kr und Xe, sowie Quecksilberdampf.

Unter Benutzung der weiter unten beschriebenen, vervollkommneten Apparatur gelang es dann tatsächlich, zu zeigen, daß die Methode zur Darstellung sehr instabiler, bei hoher Temperatur entstehender Verbindungen geeignet ist. Bei der Lichtbogenentladung zwischen Cadmiumelektroden in einem verflüssigten Gemisch von 90 % Argon und 10 % Stickstoff entstand eine fein verteilte, schwarze Substanz. Nach dem Verdampfen der Gase und Evakuieren des Reaktionsgefäßes wurde versucht, die Substanz durch Neigen und Beklopfen des Gefäßes in einen seitlichen Ansatz zu befördern. Sofort explodierte sie und überzog das Innere des Gefäßes mit einem glänzenden Cadmiumspiegel. Zugleich zeigte die damit in Verbindung stehende Spektralröhre das Stickstoffspektrum. Der Versuch bewies, daß Verbindungen von der geringen Beständigkeit des Cadmiumstick-

[1]) Dissertation, Berlin 1909.

stoffs nach dieser Methode gewonnen werden können, und ließ deshalb für eventuelle Argonverbindungen ähnlicher Unbeständigkeit das Gleiche erwarten.

Andererseits war neben einem etwaigen negativen Resultat in Bezug auf Argonverbindungen ein positives in Bezug auf instabile oder pyrophore Formen der Metalle, ähnlich wie beim Zinn, vorauszusehen. Sehr lohnend erschien ferner der Versuch, in gleicher Weise, wie die Darstellung des explosiven Cadmiumstickstoffs geglückt war, auch andere unbeständige Metallstickstoffverbindungen zu gewinnen.

Über erfolgreiche Versuche werden wir baldigst in einer anderen Mitteilung berichten.

Zunächst sei nun die vervollkommnete Apparatur besprochen.

1. Apparatur.

Fig. 1 gibt ein vereinfachtes Bild des Apparates, den wir zur Erzeugung von Lichtbögen in flüssigem Argon verwendet haben. Er ist im Prinzip dem von Hiovici benutzten genau nachgebildet.

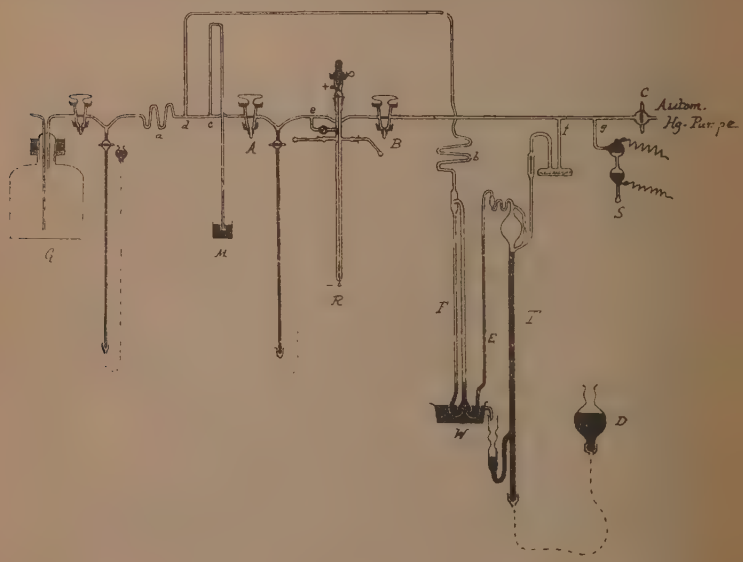


Fig. 1.

Das Gasometer *G* enthält 10 l reines Argon. Es ist ganz aus Glas gefertigt. Schliff und Hahn sind mit Quecksilberdichtung versehen, wie dies Hähnel[1]) in seiner Dissertation S. 10 ausführlich beschrieben hat. Dadurch

[1]) loc. cit.

ist ein Eindringen von Luft unmöglich gemacht. Das Gasometer ist mittels einer Glasfeder *a* an die Leitung angeschmolzen. Bei *c* führt eine Abzweigung zu dem Manometer *M*. Nun folgt ein Absperrhahn *A* mit allseitiger Quecksilberdichtung. Der seitliche Arm bei *e* trägt, an einem drehbaren Schliff befestigt, das Reaktionsgefäß *R*, das wir in seiner vervollkommneten Form ausführlich beschreiben werden. Rechts von Hahn *B* sieht man bei *f* die Verbindung mit der Töpler-Pumpe *T* und bei *g* den Ansatz der Spektralröhre *S*. Hahn *C* sperrt die ganze Leitung gegen eine nicht mitgezeichnete, automatische Quecksilberluftpumpe ab. *F* ist eine Auffangevorrichtung, deren Konstruktion und Wirkungsweise Hähnel in seiner Dissertation S. 8 beschreibt. Sie ist mittels einer Glasfeder *b* beweglich an eine Nebenleitung angesetzt, die bei *d* in die Hauptleitung mündet. Diese Vorrichtung gestattet, das Argon, das nach Beendigung des Versuchs in dem Teil zwischen *A* und *B* zurückbleibt, wiederzugewinnen.

Sämtliche Teile sind aus Glas und untereinander verschmolzen. Gummiverbindungen fehlen vollständig. Die Dichtigkeitsprobe des Apparates hat ergeben, daß sich darin das höchste Vakuum während 24 Stunden unverändert hält.

Das Reaktionsgefäß ist in Fig. 2 (S. 1446) abgebildet.

Das Entladungsrohr B endet oben in einem Schliff, in den die Reguliervorrichtung A eingesetzt ist. Unten ist der Platindraht J eingeschmolzen, auf den die innen ausgehöhlte Metallelektrode M gesteckt wird. Das Rohr hat drei Ansätze, C, D, E C trägt, senkrecht zur Papierebene, einen drehbaren Schliff, vermittels dessen sich das Rohr beliebig weit nach rechts oder links kippen läßt. In D ist ein Glasrohr F eingeschliffen, welches Proben der Reaktionsprodukte aufnehmen und bei a abgeschmolzen werden kann. In den Schliff von E ist mittels Chatterton-Compound das gewogene Quarzrohr G eingesetzt, das zur Erhitzung bezw. Zersetzung der Substanz dient. Der untere Teil des Entladungsrohres, von D ab, ist etwa 35 cm lang und ca. 12 mm weit.

Verbessert ist hauptsächlich die Vorrichtung zum Auf- und Niederstellen der oberen Elektrode. Die Hiovicische Konstruktion enthielt einen Gummischlauch, der im Vakuum dauernd Gas abgab. Bei der neuen Vorrichtung ist Gummi ganz vermieden. Zur Erläuterung dient Fig. 3 (S. 1446.)

In den Schliff S_1 des Entladungsrohres B ist ein passend geformtes Glasrohr A eingesetzt, welches oben einen Schliff S_2 mit Quecksilberdichtung Q bildet. Beim Kippen nach rechts sammelt sich das Quecksilber in der Kugel c. In S_2 paßt, leicht drehbar, der gut gefettete Glasschliff O, der in seinem Innern ein fest eingekittetes Hohlgewinde P trägt. Die Schraubenspindel R endet unten in einer Messingstange, welche in das Reaktionsrohr hinabführt. Die Messingstange geht durch die Bohrung des unbeweglichen Schlittens T. Sie trägt einen seitlichen Dorn g, der in einer vertikalen Rille entlanggleitet und so eine axiale Drehung der Stange verhindert. Bei K ist ein Platindraht eingeschmolzen. Er wirkt bei d als elektrischer Kontakt. Das Röhrchen f dient als Weg für die Luft beim Leerpumpen.

Die Wirkungsweise dieser Vorrichtung ist leicht verständlich. Wird nämlich O gedreht, indem man A festhält, so dreht sich P, und R schraubt sich, je nach der Drehungsrichtung, hinein oder heraus, d. h. die Messingstange führt eine vertikal auf- oder absteigende Bewegung aus.

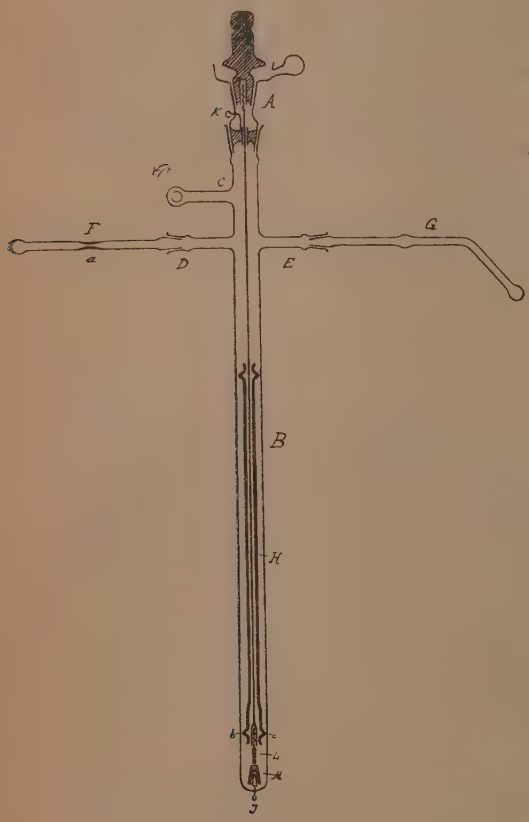


Fig. 2.

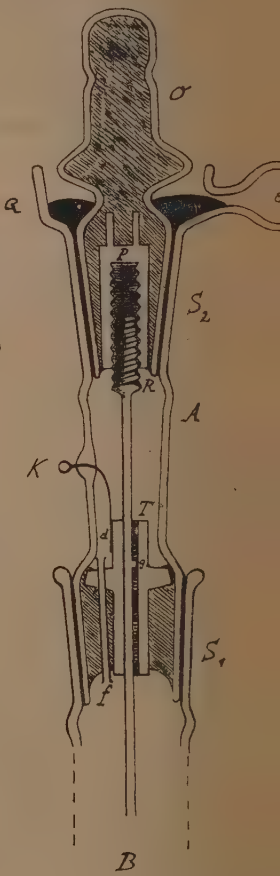


Fig. 3.

Fig. 2 zeigt noch, wie das untere Ende der Messingstange bis fast zum Boden des Reaktionsrohres hinabreicht. Es trägt in einer Ansatzröhre die zweite Elektrode L. Das Glasrohr H, dessen dornenförmige Ansätze b und c sich sanft an die Innenwand der Entladungsröhre anlegen, bewirkt die zentrische Führung der Messingstange, wodurch eine ruhige Mittelpunktslage der oberen Elektrode gesichert ist.

Diese Form des Reaktionsgefäßes und der Verstellvorrichtung gewährt absolute Dichtigkeit, leichte Regulierbarkeit des Elektrodenabstandes und bequeme, sichere Handhabung. Das Vakuum wurde mittels einer elektrodenlosen Spektralröhre mit Außenbelegungen von Stanniol kontrolliert. Die Pumpe blieb stets im Gang, bis die Spektralröhre hart war.

Bei den Metallen, welche in flüssigem Argon verstäuben, brennt der Lichtbogen, wenn er einmal gezündet ist, von selbst weiter. Vermutlich wird er durch suspendierten Metallstaub immer von neuem entzündet. Verstäubt die Elektrode nicht, so erhält man dauernd brennende Bögen nur mit Hilfe starker Kondensatorfunken, indem man parallel zum Lichtbogen den Entladungsstromkreis einer Leidener Flasche schaltet und letztere mit der Sekundärwicklung eines Induktoriums verbindet.

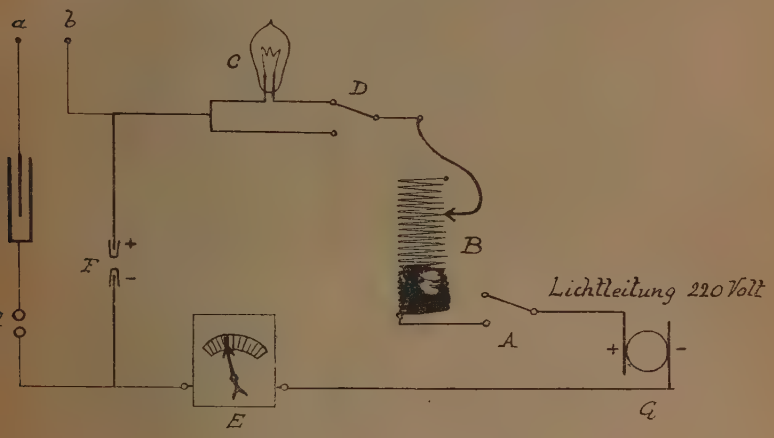


Fig. 4.

Die Funkenzündungsanlage in Verbindung mit der Lichtleitung ist in Fig. 4 skizziert. Die Gleichstromleitung von 220 Volt Klemmenspannung geht bei A durch einen Ausschalter. B ist ein Regulierwiderstand von 500 Ohm und 1 Amp. Höchstbelastung, C eine Glühlampe, welche 0.25 Amp. durchläßt. Statt derselben kann durch den Schalter D eine direkte Verbindung hergestellt werden. Man kann auf diese Weise jede beliebige Stromstärke zwischen 1 und 0.1 Amp. entnehmen. Zur Messung derselben dient das Amperemeter E. F ist der Lichtbogen in dem flüssigen Argon. Parallel dazu ist die Sekundärleitung a b eines Induktoriums geschaltet, dessen Entladung durch die Leidener Flasche c in Verbindung mit der Funkenstrecke d verstärkt wird.

Zur Kondensation des Argons kann nur frisch hergestellte flüssige Luft verwendet werden, da ältere, sauerstoffreichere Luft nicht

kurz gering ist. Anstatt nun die allmähliche Verschlechterung der Kondensation durch Einblasen von Wasserstoff nach Stock auszugleichen, wie dies bei den Versuchen geschehen war, zogen wir es vor, eine Vorrichtung zu verwenden, welche das fraktionierte Absieden des Stickstoffs aus der flüssigen Luft verhindert. Das Einblasen von Wasserstoff ist zwar sehr wirksam, indem durch die beschleunigte Verdunstung eine starke Abkühlung erzielt wird, aber auch mit einem großen Verbrauch von flüssiger Luft verbunden, weil der ca. 200° wärmere Wasserstoff erst auf Kosten derselben abgekühlt werden muß, ehe er zur Wirkung gelangt. Außerdem findet auch dabei ein fraktioniertes Sieden statt. Dies vermeidet die in Fig. 5 abgebildete Vorrichtung.

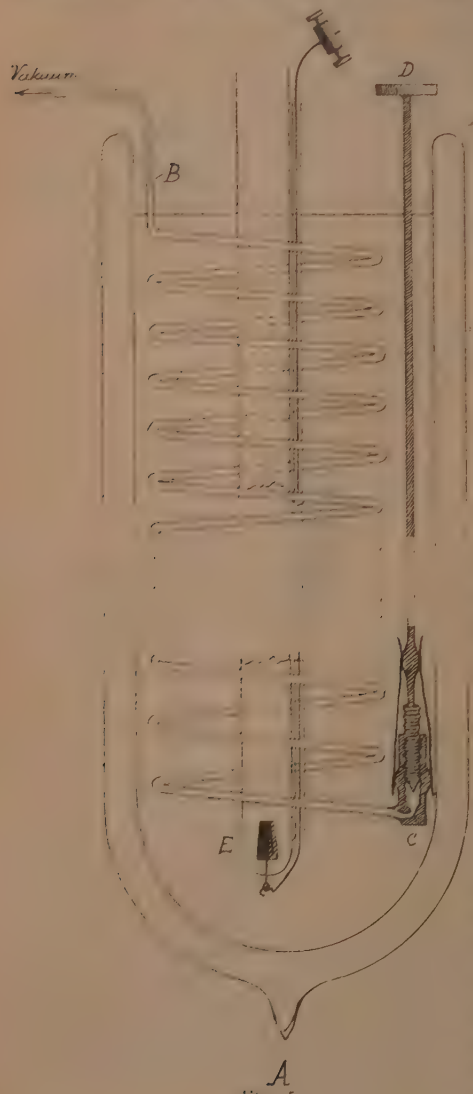


Fig. 5.

Eine Spirale B aus Messingrohr von ca. 3 m Länge und 1 mm innerer Weite taucht in die flüssige Luft, die sich in dem durchsichtigen Weinholdschen Gefäß A befindet. Bei C besitzt die Spirale einen mittels der Schraube D regulierbaren Verschluß, durch den Luft eintreten kann, wenn man das andere Ende mit einer Vakuumleitung verbindet. Die Regulierung des Verschlusses beruht

auf der Drehung einer Schraubenspindel in einem Holdgewinde, welches an das Ende der Spirale angelötet ist. Der Verschluß ist mit Leinwand überbunden, um das ev. Eindringen verstopfender Partikelchen zu verhindern. E ist das eintauchende Ende des Reaktionsgefäßes, worin die Verflüssigung des Argons stattfindet. Wird nun am oberen Ende der Spirale gesaugt, so spritzt flüssige Luft in die Spirale hinein und gelangt in den Windungen zu schneller Verdunstung, wobei sie der außen befindlichen Wärme entzieht. Bei richtiger Einstellung hört das Sieden auf, und die Oberfläche der Luft bleibt ruhig. An den oberen, aus der Flüssigkeit herausragenden Teilen der Spirale kondensiert sich die Zimmerluft und fällt in Tropfen herab, die auf den wärmeren Oberflächenschichten der Flüssigkeit kurze Zeit im Leidenfrostschen Phänomen verharren. Auf diese Weise läßt sich die Luft dauernd in der anfänglichen Zusammensetzung und bei der tiefen Anfangstemperatur erhalten, was man daran erkennt, daß sie farblos bleibt, während sie sich sonst mit der Zeit blau färben würde. Der Verbrauch an flüssiger Luft ist dabei sehr gering.

2. Vollständiger Verlauf eines Versuches.

Um den Apparat für die einzelnen Versuche vorzubereiten, haben wir zunächst das Ganze evakuiert, bis das Spektralrohr Kathodenstrahlen zeigte, darauf Hahn A abgesperrt und die Apparatur links von A durch Öffnen des Gasometers mit Argon gefüllt.

Der Gang eines Versuches ist folgender: Zuerst wird das Reaktionsgefäß mit Elektroden versehen und bei e angesetzt. Nun wird Hahn B geöffnet und der ganze rechts von A befindliche Teil mit dem Reaktionsgefäß bis zum dauernden Hartbleiben der Spektralröhre evakuiert, worauf B und C geschlossen werden. Über das untere Ende von R wird vorsichtig ein langes, durchsichtiges Weinholdsches Gefäß mit flüssiger Luft geschoben, in welches zuvor die Abkühlvorrichtung eingesetzt ist. Jetzt entfernt man das Sperr-Quecksilber bei A und öffnet vorsichtig erst A und dann den Gasometerhahn. Sofort beginnt die Kondensation des einströmenden Argons in R.

Sie nimmt etwa ½ Stunde in Anspruch. Ihre Grenze ist durch die Temperatur der flüssigen Luft gegeben und wird daran erkannt, daß der Druck nicht mehr abnimmt. Bei reinem Argon sinkt während der Kondensation der Druck bis fast auf die Hälfte des Anfangsdruckes, es wird also etwa die Hälfte des in dem Gasometer enthaltenen Quantums in R verflüssigt.

Ein Übelstand ist das Einfrieren des Argons. Dies tritt bei dem geringen Druck unvermeidlich ein, weil unterhalb 500 mm Hg-Druck kein flüssiges Argon mehr existiert. Man leitet dann nach Abstellen der Saugvorrichtung einen mäßigen Sauerstoffstrom durch eine Capillare solange in die flüssige Luft ein, bis letztere deutlich blau erscheint. Bei der so erzielten, höheren Temperatur schmilzt das Argon allmählich.

Hat man in R mehrere ccm flüssiges Argon angesammelt, so daß die Elektroden hoch davon überdeckt sind, so wird der Lichtbogen sofort entzündet und, nötigenfalls unter Benutzung der Funkenzündung, in dauerndem Gange erhalten. Dies ist erforderlich, weil sonst das Argon sofort wieder einfriert und aufgetaut werden muß. Während der Bogen brennt, siedet das Gas auf, bleibt aber flüssig, wenn man für eine genügend hohe Säule flüssiger Luft sorgt. Unter der Einwirkung der Lichtbogenentladung vollzieht sich nun die Verstäubung. Die erhaltenen Pulver oder Flocken schwimmen in der Flüssigkeit umher oder werden durch die Heftigkeit der Reaktion weit nach oben geschleudert, wo sie sich teilweise an der Wand des Rohres festsetzen.

Zur Beendigung des Versuchs wird der Lichtbogen gelöscht und das Gasometer geöffnet. Das Argon siedet auf und erstarrt dann, da es unter geringen Druck gelangt. Nun wird das Weinholdsche Gefäß bei *R* gesenkt. Dadurch verdampft das Argon schnell in das Gasometer zurück, wobei der Rest im Reaktionsrohr unter zunehmendem Druck zusammenschmilzt und dann bei etwa Atmosphärendruck schnell absiedet.

Nach Schließen des Hahnes *A* bleibt in der Apparatur zwischen *A* und *B* Argon unter beinahe Atmosphärendruck zurück. Zur Wiedergewinnung desselben dient die bewegliche Auffangevorrichtung *F*. Man läßt das Gas durch *B* in die luftleere Apparatur rechts davon einströmen, während C abgesperrt bleibt. Schiebt man jetzt das untere, trichterförmige Ende von *F* über die Mündung des in die Quecksilberwanne *W* eintauchenden Rohres *E* der Töpler-Pumpe, so läßt sich durch Heben und Senken des Niveaugefäßes *D* das Argon quantitativ auf die linke Seite von *A* hinüberpumpen. Das von den Gasblasen in *F* hochgerissene Quecksilber fällt durch das zweite Rohr wieder unter den Trichter zurück. Nun wird das Gasometer geschlossen, *A* mit Quecksilberabsperrung versehen und *F* von der Mündung von *E* fortgezogen. In diesem Zustande verbleibt der Apparat bis zum nächsten Versuch.

Zur Untersuchung des Reaktionsprodukts öffnet man den Hahn *C* und läßt die automatische Pumpe arbeiten. Inzwischen dreht man das Reaktionsgefäß um den drehbaren Schliff zuerst so weit nach links, daß durch Klopfen an der Wand eine Probe der Substanz in das linke Ansatzröhrchen fällt (*F*, Fig. 2), worauf letzteres abgeschmolzen und zu weiteren Untersuchungen aufgehoben wird. Sodann kippt man das Rohr entsprechend weit nach rechts hinüber und bringt in gleicher Weise eine größere Menge Substanz in das gewogene Quarzrohr *G*. Es dringt hierbei keine Spur von Luft ein. Nun wird das Reaktionsgefäß wieder aufgerichtet und *C* geschlossen. Darauf wird die vorsichtige Erhitzung bzw. Zersetzung der Substanz in dem Quarzrohr vorgenommen.

Das event. abgegebene Gas wird in *S* spektralanalytisch untersucht und dann mittels der Töpler-Pumpe in ein kleines Quecksilbereudiometer, das

zum Funken eingerichtet ist, zusammengepumpt, wodurch es quantitativ und event. qualitativ bestimmt werden kann. Das Quarzrohr mit dem Metallrückstand (meistens blanke Kugeln) wird dann vom Reaktionsgefäß abgenommen, sorgfältig von Kitt befreit und zurückgewogen. Auf diese Weise ermittelt man den event. Gasgehalt der Substanz.

3. Allgemeine Bemerkungen.

Das benutzte Rohargon, das nach der Reinigung in dem Zirkulierapparat von Hähnel die Dichte 19.945 hatte, in Übereinstimmung mit den Angaben von Ramsay und Travers, 19.940, wurde zunächst einer Prüfung auf Spuren von O_2 und N_2 unterworfen, die man nach den Ergebnissen von Hiovici bei der Lichtbogenentladung zwischen Zinnelektroden in dem verflüssigten Gas als Zinnoxyd und -nitrid findet. Der Versuch wurde mehrmals angestellt; aber stets erwies sich das Verstäubungsprodukt der Zinnelektroden als reines Zinn, indem es beim Glühen im Quarzrohr zu blanken Kugeln schmolz, ohne eine Spur von Oxyd zu zeigen oder Stickstoff abzugeben. Das Argon war also absolut rein.

Die als Elektroden dienenden Metalle waren in der Regel analysenrein; sie wurden vor der Benutzung blank gefeilt. Bei den Alkali- und Erdalkalimetallen ließ sich ein oberflächlicher Oxyd- oder Carbonat-Überzug nicht vermeiden. Ließ sich das Metall wegen seiner Beschaffenheit nicht bearbeiten, so wurde ein Splitter des betreffenden Metalles an einem Ende plangeschliffen und in eine Messingklammer eingespannt, die als Stromzuführung diente. Als Anode wurde in diesem Fall ein starker Silberstift benutzt, nachdem festgestellt war, daß Silberanoden selbst bei vorübergehender Steigerung der Stromstärke auf 0.6 Amp. nicht verstäuben, ferner, daß bei Gleichstrom nur die Kathode angegriffen wird. Die Kathode erscheint nach der Bogenentladung gewöhnlich matt geätzt.

Die Stromstärke betrug im allgemeinen 0.2 Amp. Sie wurde gelegentlich kleiner gewählt, gelegentlich fiel sie von selbst auf geringere Beträge, wenn das betreffende Metall nicht verstäubte. In diesem Fall war der Lichtbogen frei oder fast frei von gut leitendem Metalldampf; er besaß daher hohen Widerstand. Höher als 0.2 Amp. zu gehen, war auch bei Metallen, die gut leitende Bögen lieferten, nicht ratsam, da die Kühlung von außen mit der Wärmeentwicklung durch den Bogen schließlich nicht mehr Schritt hielt. Es ist daher wahrscheinlich, daß manche von den Metallen, die bei der angewendeten Stromstärke nicht verstäubten, bei höheren verstäubt wären; aber jedenfalls erst bei viel höheren; denn wir haben gelegentlich bei Verwendung ganz dünner Drähte und infolgedessen hoher Stromdichte, so bei Gold und Iridium, keine Verstäubung erhalten.

Wenn später beim Glühen der Verstäubungsprodukte im Vakuum angegeben wird, daß die Substanz kein Gas abgegeben habe, so ist

dies mit einer gewissen Einschränkung zu verstehen. Es erfolgte stets eine minimale Gasabgabe, die nach hinreichend genauer Messung weniger als 0.01 ccm betrug und sich durch Zersetzung von anhaftenden Fettspuren erklären läßt.

Sie war bei allen Versuchen gleich groß und reichte eben hin, um die Härte der Spektralröhre aufzuheben. Im Spektroskop erschienen dann die Linien bzw. Banden von H_2, Quecksilberdampf und Kohlenwasserstoffen. Beim Eintauchen in flüssigen Sauerstoff verschwanden aber diese Linien und Banden wieder bis auf H_2, und die Röhre wurde von neuem ziemlich hart. Argon konnte demnach nicht vorhanden sein, was auch das gänzliche Fehlen von Argonlinien in allen Fällen bewies.

Man muß annehmen, daß sich, so lange das evakuierte Reaktionsrohr in flüssige Luft taucht, auf der kalten Innenwand dauernd Spuren von Fett- und Quecksilberdampf kondensieren. Es ist nun unvermeidlich, daß die Substanz, wenn sie beim Kippen an der Wand entlanggleitet, mechanisch einen Teil von diesem Beschlag in das Quarzrohr verschleppt, wo er beim Erhitzen gasförmige Zersetzungsprodukte liefert.

In allen Fällen, wo nur diese minimale Gasspur abgegeben wurde, werden wir die Gasabgabe als Null bezeichnen, da sie nicht dem Verstäubungsprodukt entstammt.

4. Versuchsergebnisse.

Es wurden 45 Elemente des periodischen Systems untersucht. Wir wollen zunächst diejenigen kurz anführen, welche bei den angewendeten Stromstärken nicht verstäubten. Es sind dies mit Ausnahme der ersten Gruppe, die wir gesondert besprechen, alle diejenigen, welche in den einzelnen Gruppen II—VI des periodischen Systems die linken Vertikalreihen bilden. Dabei sind die Elemente beider obersten Horizontalreihen linksstehend gedacht. In der Anordnung des periodischen Systems erhält man also, wenn alle verstäubenden Metalle fett, alle nicht verstäubenden schwach gedruckt sind, in Gruppe II—VI folgende Regelmäßigkeit:

Tabelle 1.

Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI
Be	B	C		
Mg	Al	Si		
Ca		Ti	V	Cr
Zn			**As**	
Sr		Zr	Nb	Mo
Cd	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**
Ba		Ce	Ta	W
Hg	**Tl**	**Pb**	**Bi**	
		Th		U

Ferner verstäubten nicht die Metalle der Platingruppe und der Eisengruppe, von denen wir untersuchten: Fe, Co, Ni, Pd, Ir, Pt.

Die I. Gruppe wird besonders besprochen.

Wenn das betreffende Metall nicht verstäubte, bildete sich ein metalldampffreier Lichtbogen, den wir als Argonbogen bezeichnen. Bei geringem Elektrodenabstand brannte er stetig mit konstanter Stromstärke, bei größerem Abstand unbeständig. Er zeigte wegen Mangel an gut leitendem Metalldampf hohen Widerstand und infolgedessen einen beträchtlichen Spannungsabfall, beim Eisen beispielsweise mehr als 150 Volt. Die Stromstärke reduzierte sich auf ca. 0.1 Amp., obgleich die Vorschaltlampe 0.25 Amp. durchgelassen hätte. Infolge des hohen Energieverbrauchs erzeugte dieser Bogen eine starke Wärmeentwicklung. Das Argon siedete sehr heftig und erforderte energische Kühlung, die oft nicht ausreichte, so daß der Strom zeitweise unterbrochen werden mußte.

Am interessantesten sind die optischen Erscheinungen des metalldampffreien Argonbogens. War die Kathode spitz, so geriet ihre Oberfläche ins Glühen und bedeckte sich mit einer violetten Lichthülle. Das darauf gerichtete Spektroskop zeigte ein kontinuierliches Spektrum neben einzelnen Argonlinien. Es war also festes, glühendes Metall vorhanden, dessen Oberfläche von glühendem Argon, wahrscheinlich in verdichtetem Zustande, umgeben war. Die Anode glühte nicht. Zwischen den Elektroden brannte der Bogen mit hellroter Farbe; er zeigte ein linienreiches Argonspektrum, dessen roter Teil intensiv hervortrat. Der Bogen war umgeben von einer grünen, fluorescierenden Zone, die im Spektroskop nur eine grüne Linie aufwies, welche aber zur Messung der Wellenlänge zu schwach erschien. Auch die Glaswand fluorescierte lebhaft blaugrün.

Man kann annehmen, daß der Argonbogen aus einem Strom positiv geladener, glühender Argonatome besteht, die eine bedeutende kinetische Energie besitzen. Diese setzt sich beim Anprallen an die Kathode in Wärme um. Die Kathode gerät dadurch oberflächlich in glühenden Zustand, falls keine Verstäubung eintritt. Der hohe Spannungsabfall beweist, daß das Argon in diesem Bogen schlechter leitet, als der Metalldampf. Andererseits reicht sein Leitvermögen hin, um den Bogen dauernd zu bilden, was beispielsweise in flüssigem Stickstoff nicht der Fall ist.

Die grüne Fluorescenz des Argons macht es wahrscheinlich, daß das Licht des Argonbogens reich an ultravioletten Strahlen ist, die teilweise von dem flüssigen Argon absorbiert werden, teilweise bis zur Glaswand gelangen und dort ebenfalls Fluorescenz erregen.

Über die verstäubenden Metalle der Gruppen II bis VI, ferner über Gruppe I und Gruppe VII werden wir in einer weiteren Mitteilung berichten.

Zusammenfassung.

1. Es wurde der Apparat von Franz Fischer und George Iliovici zur Erzeugung von Lichtbögen in flüssigem Argon so weit vervollkommnet, daß er allen Ansprüchen in Bezug auf Dichtigkeit und Regulierbarkeit genügte. Der Apparat hielt während 48 Stunden das höchste Vakuum. Das

Argon selbst blieb während der zahlreichen, sich über ein Jahr ausdehnenden Versuche absolut rein.

2. Es wurde eine Vorrichtung zur Unterkühlung der flüssigen Luft ersonnen, die das fraktionierte Absieden des Stickstoffs aus derselben verhindert. Sie erwies sich als unentbehrlich zur Kondensation und Kühlung des Argons.

3. Zur dauernden Zündung des Lichtbogens bei nicht oder schwer verstäubenden Metallen wurde eine Funkenzündungsvorrichtung angewandt, die sich sehr gut bewährte.

4. Es wurde die Brauchbarkeit der Methode zur Untersuchung der Reaktionsfähigkeit des Argons bewiesen durch die Darstellung des explosiven Cadmiumstickstoffs. Derselbe bildet sich, wenn der Lichtbogen in einem verflüssigten Gemisch von Argon und Stickstoff zwischen Cadmiumelektroden erzeugt wird, und ist bei Zimmertemperatur derartig instabil, daß er bei geringer Erschütterung unter Bildung von Cadmium und Stickstoff explodiert.

5. Es wurde die Untersuchung in reinem, verflüssigtem Argon auf alle nur zugänglichen Metalle des periodischen Systems ausgedehnt. Im ganzen wurden 45 Metalle untersucht.

6. Ein Teil der angewandten Metalle verstäubte unter Bildung meist schwarz gefärbter Pulver, ein anderer Teil verstäubte nicht. Mit Ausnahme von Gruppe I und VII stehen die nicht verstäubenden Elemente in der linken Vertikalreihe, die verstäubenden in der rechten. Dabei sind die Elemente der beiden obersten Horizontalreihen linksstehend gedacht.

7. Es wurde ein metalldampffreier Lichtbogen von besonderen Eigenschaften beschrieben, der aus glühendem Argon besteht und großen Widerstand besitzt. Das Licht dieses Bogen ist reich an ultravioletten Strahlen.

Zu diesen Untersuchungen haben uns Mittel zur Verfügung gestanden, die uns das Kuratorium der Jagor-Stiftung bewilligt hat. Wir wollen nicht versäumen, auch an dieser Stelle hierfür unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

---

231. Franz Fischer und Fritz Schröter: Über die Modifikationen der Metalle bei der elektrischen Verstäubung im flüssigen Argon.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 29. April 1910; vorgetr. in der Sitzung vom 28. Juni 1909 von Hrn. Franz Fischer.)

Über die nicht verstäubenden Metalle haben wir in der vorhergehenden Mitteilung berichtet; abgesehen von Gruppe I des periodischen Systems. Über die verstäubenden Metalle wollen wir gruppenweise berichten.

Die bei der Lichtbogenentladung erhaltenen Verstäubungsprodukte der Metallkathoden waren interessant in Bezug auf folgende Punkte:

1. Farbe, 2. Struktur, 3. Dichte, 4. Verhalten beim Erwärmen von der Temperatur des flüssigen Argons (—186°) auf Zimmertemperatur, 5. Verhalten beim Glühen im Vakuum: a) Schmelzen, b) Sublimieren unter Bildung eines Metallspiegels, c) Gasabgabe, 6. Farbe des glühenden Metalldampfes im Lichtbogen.

Es soll hier gleich vorausgeschickt werden, daß die Gasabgabe bei allen untersuchten Metallen Null war. Es war mithin in keinem Falle eine Argonverbindung erhalten worden, auch nicht bei den besonders reaktionsfähigen Alkalimetallen. Man kann also schließen, daß entweder Argonverbindungen sich bei der Temperatur des Lichtbogens überhaupt noch nicht in meßbaren Gleichgewichtsbeträgen bilden, oder aber, wenn sie sich doch bilden, daß die Abkühlungsgeschwindigkeit bei der angewendeten Methode nicht groß genug ist, um meßbare Mengen davon unzersetzt zu konservieren. Dieses Ergebnis spricht aber nicht gegen die Brauchbarkeit der Methode, was die späteren Versuche über neue Stickstoffverbindungen beweisen.

Es soll daher bei der Besprechung der Verstäubungsprodukte auf die Gasabgabe gar nicht weiter eingegangen werden.

I. Gruppe.

a) Die Alkalimetalle.

In allen Fällen wurde eine Silberanode benutzt. Die Herstellung geeigneter Kathoden bereitete große Schwierigkeiten. Das Einsetzen derselben in das Reaktionsgefäß erfolgte im trocknen Kohlendioxyd- oder Wasserstoffstrom. Die Verstäubungsprodukte wurden in der Regel auf ihr Verhalten beim Erhitzen im Vakuum geprüft. Die Wägung derselben war wegen des Luftzutrittes unmöglich.

1. Lithium verstäubte stark mit purpurnem Lichtbogen, der das Lithium-Spektrum zeigte. In diesem trat die orangegelbe Linie $\beta = 610.4\ \mu\mu$, die bei der Temperatur der Bunsen-Flamme kaum sichtbar ist, besonders intensiv hervor, was auf eine hohe Temperatur des Li-Dampfes im Lichtbogen schließen läßt. In 2 Stunden bildete sich eine große Menge grauer bis graubrauner Substanz. Im Vakuum sublimierte sie bei Rotglut und griff dabei den Quarz unter Aufglühen und Abscheidung von braunem Silicium an.

Die Dichte der erhaltenen Substanz war nahezu gleich der des flüssigen Argons, d. h. etwa $= 1.2$, da die dichten Flocken des Metalles nach Abstellen des Bogens in der Flüssigkeit verteilt umherschwammen. Da nun das Lithium bei 20° nach Richards die Dichte 0.534 hat, so würde sich für dieses Metall bei abnehmender Temperatur (— 186°) eine enorme Dichtezunahme ergeben.

2. Natrium verstäubte wesentlich schwächer, als Lithium. Der Lichtbogen war intensiv gelb. Die erhaltene Substanz ballte sich zusammen und schwamm auf dem flüssigen Argon. Sie war in feiner Verteilung ockerbraun, in dichter Masse dunkelbraun.

Der an der Wand des Reaktionsrohres haftende ockerfarbige Beschlag verdichtete sich im Vakuum durch Reibung an den Vorsprüngen der Führungsröhre zu metallisch glänzenden Tröpfchen. Beim Erhitzen wurde das braune Natrium unterhalb 100° zuerst metallisch und sublimierte dann unter Bildung eines weißen Spiegels, der Oberflächenfarben zeigte.

Der Versuch, Proben des Verstäubungsprodukts in der seitlichen Ansatzröhre *F* (Fig. 2) aufzufangen, mißglückte 2-mal infolge Springens der Abschmelzstelle, woran wahrscheinlich Spuren von Natrium schuld waren.

3. Kalium verstäubte schwächer, als Natrium. Der Lichtbogen war violett mit grünem Saum (K-Dampf von niederer Temperatur?). Es entstand eine tief dunkelblaues Pulver, das auf dem flüssigen Argon schwamm, während sich an den oberen Teilen des Rohres ein blauer Beschlag bildete, der aus einzelnen Partikeln bestand.

Bei schwachem Erhitzen im Vakuum sublimierte die blaue Substanz unter Bildung eines metallischen Kaliumspiegels mit blau durchscheinenden Rändern. Der Quarz wurde dabei nicht angegriffen.

Das Einschmelzen einer Probe mißglückte wie beim Natrium.

4. Rubidium verstäubte in der gleichen Zeit wesentlich geringer, als Kalium. Der Bogen brannte violett mit grünem Saum. Im Spektrum traten die charakteristischen Doppellinien des Rubidiums hervor. Das zusammengeballte Pulver sank in dem flüssigen Argon nur langsam unter. Es war dunkelblau, der Beschlag blau bis violett.

Obwohl der Siedepunkt des Rubidiums bei Atmosphärendruck (696°) tiefer liegt, als der des Kaliums (757.5°), war das Pulver im Vakuum schwerer flüchtig als das blaue Kalium; seine Dampfdruckkurve muß dementsprechend anders verlaufen. Es sublimierte, ohne den Quarz anzugreifen, und bildete einen blauen Beschlag.

Da die Dichte des Rubidiums nach Richards bei 20° = 1.53 ist, in diesem Falle jedoch nicht viel größer als die Dichte des flüssigen Argons war, so würde für dieses Metall das Entgegengesetzte wie für Lithium folgen, was aber ausgeschlossen erscheint. Wir werden auf eine Erklärung dieser Erscheinung zurückkommen.

5. Beim Caesium hatte sich nur mit Mühe eine Spur dieses Metalles an dem Messinghalter befestigen lassen. Wir begnügten uns, zu konstatieren, daß an der Wand des Rohres ein dunkelblauer Beschlag entstand. Der violette Lichtbogen zeigte ein glänzendes Caesium-Spektrum.

Über die Dichte der festen Teilchen läßt sich nichts Genaues sagen, ebensowenig reichte die erhaltene Menge zur Prüfung auf ihr Verhalten beim Erhitzen.

Die Ergebnisse der Verstäubungsversuche sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Versuchsdauer in Stunden	2	2	$2^1/_2$	$2^1/_2$	$1^1/_4$
Stromstärke in Ampere	0.2	0.2	0.2	0.2	0.15
Aussehen der Substanz	graubraun	ockerbraun	blau	blau	blau
Relative Mengen	$>$Na	$>$K	$>$Rb	$>$Cs	—
Verhalten beim Sublimieren	grauer Spiegel	weißer Spiegel	weißer Spiegel	blauer Spiegel	—
Farbe des Lichtbogens	purpurn	gelb	violett	violett	violett
Dichte bezog. auf Dichte des flüssigen Argons	etwa $= D_{Ar}$	$< D_{Ar}$	$< D_{Ar}$	wenig $> D_{Ar}$	—

In allen diesen Fällen sind die erhaltenen Pulver Elektrizitätsleiter, denn sie zünden den Bogen, wenn sie gelegentlich zwischen die Elektroden gelangen. Beim Erhitzen verwandeln sie sich in die gewöhnlichen, metallischen Formen.

Die auffälligen Dichten dieser Verstäubungsprodukte (s. Lithium und Rubidium) bei der Temperatur des flüssigen Argons, besonders aber die Farben, die sie, auch in dichtem Zustande, zeigen, führen zu dem Schluß, daß hier besondere, instabile Modifikationen der Alkalimetalle vorliegen. Man muß sie sich entstanden denken durch die plötzliche Abkühlung des hocherhitzten Metalldampfes in dem flüssigen Argon, bei dessen Temperatur ihre Umwandlungsgeschwindigkeit so klein ist, daß sie konserviert werden. Über ihre Beständigkeit unter normalen Bedingungen können wir keine Angabe machen, da es nicht gelang, Proben in luftleeren Röhren einzuschmelzen. Durch Reiben oder Erwärmen wird die Umwandlungsgeschwindigkeit, wie beim Natrium gezeigt wurde, derartig gesteigert, daß der Übergang in die gewöhnliche Form fast momentan erfolgt. Es ist möglich, daß hier amorphe Formen vorliegen, die sich bei Zimmertemperatur nur langsam in die krystallinischen verwandeln. Über die Einwirkung des Lichtes auf dieselben war es nicht möglich, Beobachtungen anzustellen.

Man hat bekanntlich versucht, die blaue Farbe gewisser Arten des natürlichen Steinsalzes in Alkalichloriden künstlich hervorzurufen. Einige

Forscher haben Resultate erhalten durch Einwirkung der Dämpfe des betreffendes Metalles auf sein Chlorid, andere setzten Alkalichloride der Wirkung gewisser Strahlen, besonders der Kathodenstrahlen, aus. Dabei entstanden zumeist bläuliche Färbungen, deren Ursache man teils feinverteiltem Metall[1]), teils Subchloriden, teils physikalischen Zustandsänderungen[2]) zuschreibt. Kompliziert wird eine diesbezügliche Entscheidung dadurch, daß beim Natriumchlorid unter obigen Bedingungen zunächst braune Färbungen auftreten, die später in blaue übergehen. Ackroyd[3]) fand, daß unter dem Einfluß von Radiumstrahlen folgende Färbungen auftraten: bei LiCl weiß, NaCl orange, KCl violett, RbCl blaugrün, CsCl grünblau. Ferner hat Goldstein[4]) bewiesen, daß bei tiefen Temperaturen auch Verbindungen, die kein Metall enthalten, z. B. Ammoniumchlorid, durch Kathodenstrahlen gefärbt werden. Es ist also noch keineswegs eindeutig bewiesen, daß die Färbung von Alkalichloriden durch Metall von besonderer Form und feiner Verteilung zustande kommt.

Für eine derartige Entscheidung können nur solche Methoden maßgebend sein, bei denen die metallische Natur des färbenden Agens von vornherein außer Zweifel steht. Diese sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Kolloidale Lösungen	braun	violett	blau	grünblau	blaugrün
Lösungen in flüssigem NH_3	blau	blau	blau	blau	blau
Farbe dünner Schichten	blau	blau	blau	blau	—
Verstäubungsprodukt in flüssigem Argon	graubraun	ockerbraun	blau	blau	blau

Über die Farbe dünner Schichten haben wir eigene Versuche angestellt und bei Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium durch Kondensation ihrer Dämpfe auf Glas Beschläge erhalten, die ohne Ausnahme im reflektierten Licht silberglänzend, im durchfallenden blau erschienen. Die Kathodenverstäubung in flüssigem Argon, wo jede chemische Einwirkung ausgeschlossen ist, liefert nun diese Metalle in dichten Massen als Pulver von zweifellos metallischer Natur. Dadurch gewinnt die Auffassung, daß die künstlichen Färbungen von Alkalichloriden auf freies Metall zurückzuführen seien, an Wahrscheinlichkeit. Natrium tritt offenbar sowohl in brauner, als auch in

[1]) Stark, Die Elektrizität in Gasen; Monatsh. f. Chem. **28**, 397—409; Ber. Dtsch. Phys. Ges. **5**, 621—623 [1907].

[2]) Ztschr. f. Elektrochem. u. Elektrotechn. **1895**. 155—159; Ztschr. f. Elektrochemie **4**, 118—120; Ann. chim. phys. [4] **7**, 321—332; Phys. Ztschr. **5**, 329—331.

[3]) Proc. Chem. Soc. **20**, 108 [1904].

[4]) Diese Berichte **36**, 1976 [1903].

blauer Form auf: in dünnen Schichten, ammoniakalischer Lösung, ferner im natürlichen Steinsalz blau; bei der Bestrahlung von Chlornatrium und als Verstäubungsprodukt in Argon braun. Eine Erklärung dieser Erscheinung steht noch aus.

Daß bei unseren Verstäubungsprodukten Li und Na braun auftreten, während K, Rb und Cs übereinstimmend blau gefärbt sind, kann als ein neues Merkmal für die Abtrennung der Reihe Li und Na von K, Rb, Cs gedeutet werden, die sowohl durch das chemische Verhalten, wie besonders den Isomorphismus der Salze gekennzeichnet ist.

b) Kupfer, Silber, Gold.

Bei diesen Metallen bestanden beide Elektroden aus gleichem Material. Der Lichtbogen brannte im allgemeinen klein und lichtschwach unter bedeutendem Spannungsverbrauch und großer Wärmeentwicklung, die eine energische Kühlung nötig machte. Spektrallinien der betreffenden Metalle waren dabei nicht zu sehen. Der Bogen enthielt also keine nachweisbaren Mengen von Metalldampf.

Bei Kupfer war nach $2^1/_2$ Stunden keine Spur von Verstäubung zu bemerken. Bei Silber entstand in der gleichen Zeit eine unwägbare Spur von Metallstaub. Bei Gold verstäubte die Kathode merklich auf sich selbst zurück unter Bildung eines lockeren, schwarzen Überzuges, der beim Klopfen abfiel. Die geringe Menge erhaltener Substanz erwies sich beim Glühen als metallisches Gold, indem sie den Quarz rubinrot färbte.

Bei Gold bestand die Anode aus einem zugespitzten Draht von 1 mm Stärke; die Kathode war zylindrisch und hatte 3 mm Durchmesser. Durch Umkehren der Stromrichtung konnten beide vertauscht und gleichzeitig die Stromdichte an der Kathode sehr erhöht werden. Trotzdem blieben die Erscheinungen dieselben wie zuvor. Immer überzog sich die Kathode mit schwarzem Goldstaub. Vorübergehende Steigerung der Stromstärke auf 0.6 Amp. bewirkte nur, daß häufiger Golddämpfe auftraten. Die Verstäubung nahm jedoch nicht zu.

Interessant ist die schwarze Farbe des Verstäubungsproduktes bei Au, das sonst in feinster Verteilung im auffallenden Licht dunkelbraun, im durchfallenden Licht grün erscheint. Die erhaltene Menge war zu gering, als daß man einen Teil aufbewahren und auf eine eventuell spontane Veränderung prüfen konnte, die dann auf Instabilität des erhaltenen Produktes hätte schließen lassen.

II. Gruppe.

Zink, Cadmium, Quecksilber.

Den Metallen dieser Reihe schreiben einige Forscher eine besondere Neigung zu, sich mit Argon zu verbinden. Es ist aber trotz

vieler Versuche[1]) nicht gelungen, einen entscheidenden Nachweis für die Reaktionsfähigkeit des Argons mit diesen Metallen zu erbringen.

Ramsay schließt aus der Beobachtung, daß das Spektrum des Quecksilberdampfes in den Edelgasen stärker hervortritt, als in mehratomigen Gasen, auf die Bildung von Verbindungen derselben mit dem einatomigen Metalldampf, die nur während des Stromdurchganges existieren, aber nach Unterbrechung des Stromes sofort wieder mit ungeheurer Geschwindigkeit zerfallen. Die Beobachtung Ramsays hatten wir wiederholt Gelegenheit zu bestätigen. In dem Hähnelschen Zirkulierapparat leuchtete das Argon, indem es bei fast Atmosphärendruck durch die Quecksilberventile perlte, mit grünem Licht, welches nur das Quecksilberspektrum zeigte und von dem Ausgleich entgegengesetzter Reibungselektrizitäten herrührte. Das gleiche Licht sendet ein mit Argon gefülltes, elektrodenloses Spektralrohr aus, durch welches die Entladung eines Induktoriums bei Drucken bis zu 550 mm aufwärts als Glimmstrom hindurchgeht.

Warum sich in diesen Fällen das Argon so verhält, als wäre nur Quecksilberdampf vorhanden, ist noch nicht einwandfrei erklärt. Es scheint ein Zusammenhang zu bestehen zwischen dem intensiven Hervortreten der Linien des Quecksilberdampfes und seiner Fähigkeit, das Leitvermögen der Edelgase enorm zu erhöhen. Völlig von Quecksilberdampf befreites Argon setzt nach Soddy[2]) der elektrischen Entladung einen unüberwindlichen Widerstand entgegen. Es genügt aber die Spur Quecksilberdampf von etwa 0.001 mm Partialdruck, um die dielektrische Kohäsion desselben auf einen sehr geringen Wert herabzusetzen, der 6.8-mal kleiner als für H_2 und 14-mal kleiner als für Luft ist[3]).

Eine andere Erklärung für das starke Hervortreten der Quecksilberlinien im Argon würde sich aus der Beobachtung ergeben, daß die Linien verunreinigender Gase schon bei geringen Mengen derselben im Argon stark hervortreten, respektive das Ar-Spektrum vollständig zum Verschwinden bringen. Dies tritt für N_2 schon bei Vorhandensein von 4 % im Ar ein[4]). Analog könnte nun die geringe Menge Quecksilberdampf wirken.

Jedenfalls ist es fraglich, ob es berechtigt ist, aus dem Verhalten des Quecksilberdampfes auf eine Verbindungsfähigkeit mit Argon zu schließen.

Um nun die Verbindungsfähigkeit der Dämpfe von Zink, Cadmium und Quecksilber mit Argon zu prüfen, haben wir diese Metalle als Elektroden benutzt und zwischen ihnen den Lichtbogen in flüssigem Argon erzeugt.

1. Zink verstäubte und bildete einen hellblauen Lichtbogen, der ein intensives Zinkspektrum gab. In 3 Stunden entstanden ca. 7 mg

---

[1]) Ztschr. für phys. Chem. **55**, 538 [1906]; Ztschr. für anorg. Chem. **56**, 334 [1908]; Ztschr. für Elektrochemie **12**, 365, 869 [1906]; **14**, 417 [1908].

[2]) Proc. Roy. Soc. **78**, Ser. A, 92—109 [1908].

[3]) Compt. rend. **138**, 616—618.

[4]) Diese Berichte **41**, 4449 [1908].

einer tiefschwarzen Substanz. Nach Absieden des Gases verwandelte sie sich bei Zimmertemperatur in ein graues, metallisches Pulver, das beim Erhitzen im Quarzrohr ohne Gasabgabe sublimierte.

Es war nun denkbar, daß sich vielleicht doch eine schwarz gefärbte Zink-Argon-Verbindung gebildet hatte, die bei Zimmertemperatur sich unter Zurücklassung eines grauen Metallrückstandes zersetzte. Das dabei abgegebene Argon wäre dann zusammen mit dem im Reaktionsgefäß noch vorhandenen abgepumpt worden und die Argonverbindung auf diese Weise der Beobachtung entgangen.

Um dies zu vermeiden, verfuhren wir bei einem zweiten Versuch folgendermaßen:

Zunächst wurde wieder analog Versuch 1 eine größere Menge Zinksubstanz dargestellt. Dann wurde das Kühlgefäß mit der flüssigen Luft gesenkt und der größte Teil des Argons absieden gelassen. Dabei blieb die Substanz innerhalb des siedenden Argons suspendiert, wurde also bei —186° erhalten. Kurz bevor alles verdampft war, tauchten wir das untere Ende des Reaktionsgefäßes von neuem in flüssige Luft. Dabei wurde der letzte Rest des Gases abgepumpt und Vakuum hergestellt.

Als die Spektralröhre dauernd hart blieb, wurde die flüssige Luft entfernt. In diesem Augenblick hatte also die Substanz die Temperatur des flüssigen Sauerstoffs. Sie war locker und tiefschwarz. Während sie sich auf Zimmertemperatur erwärmte, wurde sie wie beim ersten Versuch grau, dicht und metallisch. Die Umwandlung dauerte höchstens eine Minute und war mit dem Auge deutlich zu verfolgen. Eine meßbare Gasabgabe erfolgte aber dabei nicht.

Dies beweist erstens, daß eine nur bei tiefer Temperatur beständige Argonverbindung von Zink sich nicht gebildet hatte, zweitens, daß feinverteiltes, durch Verstäubung erhaltenes Zink bei der Temperatur der flüssigen Luft kein meßbares Adsorptionsvermögen für Argon besitzt, drittens, daß das Zink bei tiefer Temperatur in besonderer, umwandlungsfähiger Form vorhanden war.

Wahrscheinlich liegt hier eine amorphe, schwarze Modifikation des Zinks vor, die instabil ist und bei Zimmertemperatur bereits eine beträchtliche Umwandlungsgeschwindigkeit besitzt, wie der Versuch beweist. Bei der Umwandlung entsteht die beständige, graue, krystallinische Form. Gegen Licht ist die schwarze Substanz bei der Temperatur der flüssigen Luft jedenfalls beständig.

Beim Öffnen des Reaktionsgefäßes glühte die an den Wänden haftende Substanz auf und verbrannte zu Oxyd. Das Zink war also in pyrophorer Form erhalten worden.

2. Cadmium verstäubte bei gleicher Zeit und Stromstärke etwa doppelt so stark als Zink. Es entstanden 12.4 mg eines tiefschwarzen Pulvers. Der Bogen brannte grün. Die schwarze Substanz verwandelte sich wie beim Zink nach Erwärmen auf Zimmertemperatur schnell in ein graues Metallpulver, das sich beim Klopfen an die Glaswand zusammenballte. Es liegt also auch hier eine besondere Form des Cadmiums vor.

3. Um einen Quecksilber-Lichtbogen zu erzeugen, brachten wir auf den Boden des Reaktionsrohres eine Quecksilberschicht, die den eingeschmolzenen Platinkontakt überdeckte. Ihr gegenüber stand ein Kupferstift als Anode. Das Quecksilber gefror durch Eintauchen in flüssige Luft, und darüber kondensierte sich das Argon. Der Bogen brannte unter diesen Umständen äußerst unruhig, er sprang flackernd auf der Quecksilberoberfläche hin und her, wodurch letztere teilweise angeschmolzen und stark aufgewühlt wurde. Das ausgesendete Licht war grün und gab ein sehr helles Quecksilberspektrum. Argonlinien schienen nicht vorhanden zu sein. Nach 15 Minuten mußte der Versuch abgebrochen werden, da der Bogen mit großer Heftigkeit gegen die Wandung des Rohres sprang und es zu zertrümmern drohte. Es hatte sich eine ziemliche Menge schwarzen Pulvers gebildet, das nach Beendigung des Versuches auf dem gefrorenen Quecksilber liegen blieb. Als letzteres bei allmählichem Erwärmen im Vakuum auftaute, löste sich die Substanz ohne Gasentwicklung in dem Quecksilber wieder auf. Es war demnach nur feinverteiltes Quecksilber erhalten worden.

Das Ergebnis war also das erwartete, nämlich, daß es auch mit der Methode der plötzlichen Abkühlung nicht gelingt, Argonverbindungen von Zink, Cadmium und Quecksilber zu erhalten oder auch nur einen Anhalt für die Reaktionsfähigkeit des Argons mit diesen Metallen zu gewinnen.

III. bis VI. Gruppe.

Es genügt, die Ergebnisse dieser Gruppen in einer Tabelle zusammenzustellen. Bemerkenswerte Erscheinungen waren folgende:

1. Indium und Zinn wurden als pyrophore, beim Öffnen des Reaktionsrohres sich entzündende Metallpulver erhalten. Für Zinn ist dies bereits beschrieben [1]).

2. Das tiefschwarze Verstäubungsprodukt des Wismuts verwandelte sich bei Zimmertemperatur innerhalb einer Stunde in ein dichtes, graues Metallpulver, was auf einen Übergang aus der amorphen in die krystallinische Form deutet.

[1]) Diese Berichte **42**, 527 [1909].

3. Bei Arsen und Antimon wurden die Versuche unter Abschluß des Tageslichtes ausgeführt. Dennoch entstanden nicht die gelben Modifikationen der beiden Metalle [1]).

Dies war auch von vornherein nicht zu erwarten, da jene schon bei der Temperatur der flüssigen Luft in die gewöhnlichen, schwarzen Formen übergehen, wenn man sie belichtet. Nun kondensierten sich aber bei den vorliegenden Versuchsbedingungen die Metalldämpfe im Bereich der Lichtwirkung des Bogens, der in beiden Fällen reich an blauen, violetten und besonders ultravioletten Strahlen war, wie die helle Fluorescenz des Glases bewies. Diese Strahlengattungen sind aber komplementär zu gelb: sie wären also durch eventuell gebildetes gelbes Arsen bezw. Antimon absorbiert worden und hätten die Umwandlung in die schwarzen Formen herbeigeführt. Beim Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff ergab sich, daß in der Arsensubstanz keine Spur von gelbem Arsen enthalten war. Das Filtrat hinterließ beim Verdunsten keinen Rückstand.

Die in Tabelle IV angegebenen Mengen sind pro 1 Stunde berechnet.

Tabelle IV.

	In	Tl	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Te
be des Lichtbogens	blau	grün	violett	violett	hellgrün	grün	blau	grünlich
be des Verstäuungsproduktes	grauschwarz	grauschwarz	grau	grau	schwarz	schwarz	schwarz	schwarz
ge des Verstäugsprodukts (mg)	?	15	30	50	55	65	80	?
halten desselben Erhitzen im Vakuum	schmilzt	sublimiert	schmilzt	schmilzt	sublimiert	sublimiert	schmilzt	sublimiert
ndere Bemerkungen	pyrophor	—	pyrophor	—	in dünnen Schichten rotbraun	—	wird in 1 Std. grau	—

Mangan.

Das einzige Metall der VII. Gruppe ist das Mangan. Es war überraschend, daß dieses Metall bei 0.2 Amp. stark verstäubte. Dabei war der Bogen leuchtend blau und zeigte die charakteristische blaue Liniengruppe ($\alpha = 482.4$, 478.4, 476.6, 475.4 $\mu\mu$) sowie die orange Linie ($\beta = 601.7$ $\mu\mu$). Die Anwesenheit großer Mengen von Mangandampf war durch das Spektroskop sicher nachgewiesen. In

[1]) Stock und Siebert, diese Berichte **37**, 4572 [1904]; **38**, 966 [1905].

einer Stunde entstanden ca. 10 mg feinverteiltes, schwarzes Mangan, das im Quarzrohr nicht flüchtig war.

Beim Öffnen des Reaktionsrohres entzündete sich das an den Wänden haftende Verstäubungsprodukt und verbrannte unter Bildung eines violetten Funkenregens zu braunem Mn_3O_4. Es war pyrophores Mangan entstanden.

Über besondere Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Verstäubungsmengen und der Stellung der verstäubenden Metalle soll später berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Bei der Lichtbogenentladung zwischen Metallelektroden in reinem flüssigem Argon entstehen keine Argonverbindungen. Es ließ sich auch in keinem Falle nachweisen, daß eine solche vorübergehend existierte, nicht einmal bei der Temperatur der flüssigen Luft. Argonverbindungen dürften demnach, wenn sie sich überhaupt bilden, noch viel explosiver sein, als der Cadmiumstickstoff, denn sonst hätten wir solche ebenso wie den Cadmiumstickstoff erhalten.

2. Es wurden durch die Verstäubung eine Anzahl Metalle in neuer Form erhalten. Wir bekamen Lithium und Natrium als braune, Kalium, Rubidium und Caesium als relativ beständige, blaue Pulver. Zink und Cadmium ergaben tiefschwarze, aber nur bei der Temperatur der flüssigen Luft beständige Modifikationen.

3. Es wurde gezeigt, daß die fein verteilten Verstäubungsprodukte ganz allgemein bei Zimmertemperaturen kein Adsorptionsvermögen für Argon besitzen. Bei der schwarzen Form des Zinks ist dies auch bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht der Fall. Wir betonen dies als Gegensatz zu dem bekannten Adsorptionsvermögen fein verteilter Kohle.

4. Es wurden einige Metalle in pyrophorem Zustande erhalten. Außer den Alkalimetallen, bei denen dies ja selbstverständlich ist, waren es Zink, Zinn, Indium und Mangan.

Für die Mittel, die uns zu diesen Untersuchungen die Jagor-Stiftung zur Verfügung gestellt hat, sei auch an dieser Stelle unserem Danke geziemend Ausdruck gegeben.

232. Franz Fischer und Fritz Schröter: Über neue Metall-Stickstoff-Verbindungen und ihre Stabilität an der Hand des periodischen Systems.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 29. April 1910; vorgetragen in der Sitzung vom 14. Februar 1910 von Franz Fischer.)

In der Mitteilung »Neue Untersuchungen über die Verbindungsfähigkeit des Argons« (S. 1442) war gezeigt worden, daß die Methode der plötzlichen Abkühlung sich zur Darstellung instabiler Körper von der Unbeständigkeit des Cadmiumstickstoffs vortrefflich eignet. Wir verweisen hier nochmals auf die Ergebnisse Iliovicis. Aus dem Umstande, daß die erhaltenen Spuren von Cadmium-, Zinn-, Blei-, Antimon- und Wismutnitrid bei schwachem Erhitzen ihren Stickstoff wieder abgaben, durfte geschlossen werden, daß diese Verbindungen bei langsamer Abkühlung überhaupt nicht gewonnen worden wären, sondern daß ihre Konservierung nur der schnellen Kühlwirkung des verflüssigten Gases zuzuschreiben war.

Es war deshalb vorauszusehen, daß die Methode der Lichtbogenentladung in flüssigem Stickstoff allgemein zur Darstellung derartiger, unbeständiger Stickstoffverbindungen brauchbar sein würde.

Nun zeigte aber ein Vorversuch, daß die Verwendung von reinem flüssigen Stickstoff ein exaktes Arbeiten unmöglich macht, da das Gefäß nicht verschlossen werden kann, worin die Lichtbogenentladung vor sich geht, und deshalb Sauerstoff aus der Luft kondensiert wird. So erhielten wir bei Verwendung von Zinnelektroden nur grauweißes Zinnoxyd durch Einwirkung des aufgenommenen Sauerstoffs, aber keine Spur von Zinnnitrid. Wir verzichteten daher auf weitere Versuche mit reinem flüssigen Stickstoff und wandten das Verfahren an, das durch die Resultate Iliovicis vorgezeichnet und bereits zur Darstellung des Cadmiumstickstoffs mit Erfolg benutzt worden war.

Es war nämlich gezeigt worden, daß der Stickstoff sich durch flüssige Luft kondensieren läßt, wenn man ihn in geringer Menge mit Argon vermischt. Die Siedepunkte von Stickstoff, Argon und Luft unter 760 mm Druck zeigen, wie günstig die Verhältnisse in Bezug auf die Kondensierbarkeit eines Gemisches von wenig Stickstoff mit viel Argon durch flüssige Luft zufällig liegen:

Sdp. (760 mm)	N_2	Ar	Luft
	—195.6°	—186.9°	—191.5°.

Der Siedepunkt eines Gemisches von 90% Argon und 10% Stickstoff, wie wir es verwendet haben, liegt zwischen — 187° und — 190°.

Ein derartiges Gasgemisch gestattet die Benutzung des verbesserten Iliovicischen Apparates zur Verflüssigung und Lichtbogenentladung in genau derselben Weise, wie das reine Argon. Gegenüber reinem Stickstoff bietet es wesentliche Vorteile: Möglichkeit völligen Luftabschlusses, leichte Kondensierbarkeit und gute Leitfähigkeit für den elektrischen Strom, die dem Argon zuzuschreiben ist. Hierzu gehört ferner, daß der flüssige Stickstoff sich mit dem Argon, bei einem Gehalt von 10% Stickstoff in der Gasphase, vollkommen vermischt; insbesondere aber, daß das Argon als Lösungsmittel seiner chemischen Inaktivität wegen jedem anderen denkbaren überlegen ist.

Eine methodische, besonders die Stellung im periodischen System berücksichtigende Untersuchung aller Metalle auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Stickstoff schien in Anbetracht der vielfach unsicheren und widersprochenen Angaben der Literatur sehr wünschenswert.

Es sei noch erwähnt, daß es hier weniger darauf ankam, die gewonnenen Nitride zu isolieren, was in den meisten Fällen unmöglich ist, als vielmehr nur darauf, die Reaktionsfähigkeit der untersuchten Metalle mit Stickstoff sicher nachzuweisen.

2. Arbeitsweise.

Der verwendete Stickstoff war aus einem Gemisch von KNO_2, $(NH_4)_2SO_4$ und $K_2Cr_2O_7$ entwickelt und in dem Hähnelschen Zirkulierapparat über glühendem Kupfer automatisch gereinigt worden [1]). Die Dichte betrug im Mittel 14.018, in Übereinstimmung mit den besten Angaben der Literatur.

Von diesem Stickstoff war 1 l mit 9 l Argon vermischt worden. Zur Aufbewahrung diente ein Gasometer der früher beschriebenen Konstruktion.

Die absolute Reinheit des Stickstoffs ergab sich nach der Verflüssigung des Gemisches bei der Bogenentladung zwischen Zinnelektroden, wobei keine Spur von Oxyd entstand.

Apparatur und Arbeitsweise sind in Mitteilung 1 beschrieben. Sie wurden unverändert beibehalten, nachdem die Gasometer ausgewechselt waren.

Die Verflüssigung erfolgte leicht mit Hilfe der Abkühlvorrichtung. Es war nur nötig, für eine höhere Säule flüssiger Luft zu sorgen. Der Druck fiel während der Kondensation nicht so weit, wie bei reinem Argon, da der Stickstoff in dem Gemisch bei der Temperatur der flüssigen Luft naturgemäß einen höheren Teildruck besitzt. Die verflüssigte Argonmenge blieb aber dieselbe. Die Lösung des flüssigen Stickstoffs in dem flüssigen Argon zeigte bei der Temperatur der flüssigen Luft den Übelstand des Einfrierens nicht. Der Stickstoffgehalt setzt die Leitfähigkeit des Argons zwar erheblich herab, doch gelang es auch hier, mittels Funkenzündung dauernd brennende Bögen zu erhalten.

[1]) Diss., Berlin 1909.

In den meisten Fällen wurde, analog den Versuchen in Teil I, eine Silberanode verwendet. Die Stromstärke betrug stets 0.2 Amp. Nur beim Mangan wurde sie auf 0.4 Amp. gesteigert, weil bei 0.2 Amp. der Bogen sehr unruhig brannte.

Es sind bei dieser Methode im Lichtbogen sicherlich genügende Mengen Stickstoff vorhanden, um mit der Metalldampfschicht an der Kathodenoberfläche in wechselseitige Diffusion zu treten und zu reagieren. Die entstandene Verbindung gelangt dann teilweise aus dem Bereich des Bogens heraus in den flüssigen Gasraum und wird dort konserviert. Gleichzeitig wird selbstverständlich ein gewisser Überschuß an Metalldampf kondensiert, denn erstens ist nämlich viel mehr Metalldampf vorhanden, als sich mit dem vorhandenen Stickstoff verbinden könnte, und zweitens ist vermutlich in allen Fällen der Gleichgewichtsbetrag des Nitrides, welcher der Gleichung:

$$\underset{(N_2)}{C} \quad . \underset{\text{Metalldampf}}{C} \qquad = \text{const} \, . \underset{\text{(Nitrid)}}{C}$$

entspricht, sehr gering; selbst bei der Temperatur des Lichtbogens. Das Nitrid enthält deshalb stets überschüssiges Metall, wodurch eine direkte quantitative Analyse unmöglich gemacht wird.

Der gewöhnliche Gang der Analyse gliederte sich in drei Teile:

1. Zersetzen des Reaktionsproduktes im Vakuum und Bestimmung des abgegebenen N_2, sowie des Metallrückstandes, wie in Mitteilung 2 (S. 1442 ff.) beschrieben.

2. Spektroskopischer Nachweis des N_2.

3. Qualitative (und ev. quantitative) Prüfung der Substanz auf Ammoniak nach Zersetzung durch Wasser oder Salzsäure, Ausfällen des Metalles nach den Vorschriften der qualitativen Analyse und Versetzen des alkalisch gemachten Filtrates mit Neßlers Reagens. Bildung eines braunen Niederschlags wurde als sicherer Nachweis eines wirklichen Nitrides, d. h. Derivates vom Ammoniak, angesehen.

Die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H, Azide, bilden beim Kochen mit Salzsäure kein Ammoniak.

Eine quantitative Bestimmung des Nitrides war nur bei Antimon angängig und ist dort beschrieben.

3. Versuche mit dem verflüssigten Argon-Stickstoff-Gemisch.

Es wurden alle diejenigen Metalle untersucht, welche im flüssigen Argon verstäubt waren, mit Ausnahme des Lithiums, bei dem über die Existenz eines beständigen Nitrides kein Zweifel herrscht, und des Zinns, dessen Nitrid bereits beschrieben ist[1]).

---

[1]) Diese Berichte **42**, 527 [1909].

Die Lichtbögen waren bei diesen Versuchen an der Anode stets violett und zeigten das Stickstoffspektrum, während das Argonspektrum aus früher zitierten Gründen nicht zu sehen war. Der Stickstoffgehalt des glühenden Gases in der Umgebung des Lichtbogens mußte also höher als 4 % sein. An der Kathode zeigte der Bogen die Farbe des glühenden Metalldampfes, genau wie in reinem Argon. Auch die Verstäubungsprodukte hatten wegen des hohen Gehaltes an überschüssigem Metall zumeist das gleiche Aussehen wie die in reinem Argon erhaltenen.

I. Gruppe.

Natrium, Kalium, Rubidium.

Das Verstäubungsprodukt des Natriums war schwarz, das des Kaliums und Rubidiums blau gefärbt. Diese Substanzen waren Gemische von freiem Metall mit Nitrid. Schon bei sehr schwachem Erhitzen gaben sie lebhaft Stickstoff ab. Das Metall bildete bei Natrium violette, bei Kalium und Rubidium grüne Dämpfe, die sich an kalten Stellen der Röhre zu blauen Beschlägen verdichteten.

Am leichtesten zersetzlich schien das Natriumnitrid zu sein, bei dem Verpuffen stattfand. Kalium- und Rubidiumnitrid zersetzten sich ruhiger, doch vielleicht nur infolge der geringeren Mengen. In keinem Falle wurde dabei der Quarz des Röhrchens angegriffen. Die Zersetzungstemperaturen dieser Nitride müssen also sehr tief liegen.

Eine Bestimmung des Mengenverhältnisses von Metall und Stickstoff war bei diesen Substanzen aus früher erwähnten Gründen nicht angängig. Daß darin wirklich Nitride vorhanden waren, ergab ihre Einwirkung auf Wasser. Dieses zeigte in allen Fällen eine starke Reaktion mit Neßlers Reagens. Dagegen gaben die Erhitzungsrückstände, d. h. die Sublimate in der Quarzröhre, mit Wasser kein Ammoniak. Die Zersetzung der Nitride von Natrium, Kalium und Rubidium verläuft demnach bei geringer Erwärmung quantitativ. Hierdurch stehen sie in auffallendem Gegensatze zu dem beständigen Nitrid Li_3N.

II. Gruppe.

Zink, Cadmium, Quecksilber.

1. Beim Zink wurde in $^3/_4$ Stunden — der Versuch mußte wegen Platzens des Kühlgefäßes abgebrochen werden — ein schwarzes Produkt erhalten. Es erwies sich als ein Gemenge von pyrophorem Zink mit Zinknitrid. Beim Glühen im Vakuum gab die Substanz ihren Stickstoff quantitativ ab, während das Zink sublimierte.

Der Stickstoff wurde in ein Quecksilbereudiometer gepumpt und bestimmt. Das Volumen betrug red. ca. 0.1 ccm. Das Zinksublimat in dem

Quarzrohr wog 1.8 mg. Daraus berechnet sich der Stickstoffgehalt des Produktes zu 6.5%. Der Formel Zn_3N_2 würden 8% N_2 entsprechen. Die Differenz erklärt sich durch den Überschuß des Metalles.

Die Lösung der Substanz in Salzsäure gab mit Neßlers Reagens eine starke Reaktion. Es lag also sicher ein Nitrid vor.

2. Beim Cadmium entstand ebenfalls eine schwarze Substanz. Bei dem Versuch, sie durch Klopfen in das Quarzrohr zu befördern, explodierte ein Teil infolge der Erschütterung und bildete an der Innenwand des Rohres einen glänzenden Cadmiumspiegel. Gleichzeitig trat in der Spektralröhre das Licht des Stickstoffs auf. Dennoch war eine geringe Menge des Nitrides unzersetzt in das Quarzrohr gelangt. Sie wurde auf ihr Verhalten beim Erhitzen geprüft. Hierzu wurde zuerst wieder völlig evakuiert.

Beim Erwärmen im Wasserbade auf 100° erfolgte nur eine minimale Gasabgabe, die wahrscheinlich von Fettdampf herrührte. Da sie sich nicht vermehrte, wurde durch Nähern einer kleinen Flamme höher erhitzt. Nun trat Sublimation von Cadmium und gleichzeitig Stickstoffabgabe ein. Bei noch stärkerem Erhitzen erfolgte plötzlich laute Detonation und Zertrümmerung des Quarzrohrs. Durch den Stoß der eindringenden Luft explodierte die noch am Boden des Reaktionsrohres befindliche Substanz ebenfalls. Die Wirkung war sehr brisant.

Ein unzersetzter Anteil des Produktes wurde nach entsprechender Behandlung mit positivem Erfolge auf Ammoniak geprüft.

3. Zur Herstellung des Quecksilberdampf-Lichtbogens wurde wie in der vorhergehenden Mitteilung verfahren. Es entstand in $^3/_4$ Stunden eine große Menge schwarzer Substanz, die sich, wo der Beschlag saß, beim Erwärmen teilweise in Quecksilbertropfen verwandelte. Während das Quecksilber in dem gekühlten Rohrende noch gefroren war, wurde versucht, die Substanz in das Quarzrohr zu kippen. Sofort erfolgte eine laute Explosion, die von einer grünen Flamme begleitet war und das Reaktionsrohr zertrümmerte. Das Quecksilbernitrid ist demnach ein äußerst unbeständiger Körper.

III. Gruppe.

Indium und Thallium.

1. Das Verstäubungsprodukt des Indiums war schwarz und enthielt pyrophores Indium neben dem Nitrid. Beim Erhitzen trat lebhafte Zersetzung ein. Dabei schmolz das Indium zu glänzenden Kugeln.

Das Volumen des abgegebenen N_2 betrug red. 0.6 ccm, das Gewicht des Indiums im Quarzrohr 11.4 mg. Daraus berechnet sich ein Stickstoffgehalt

von 6.2 %. Dem normalen Nitrid InN würden 10.9 % N_2 entsprechen. Es war also wieder ein beträchtlicher Metallüberschuß vorhanden.

Die Substanz bildete beim Behandeln mit Salzsäure reichliche Mengen von Ammoniumsalzen, die durch Neßlers Reagens nachgewiesen wurden.

2. Beim Thallium entstand ein lockeres, schwarzes Pulver. Als der Bogen abgestellt und das Gasometer geöffnet wurde, wodurch der Druck stark abnahm, begann die Substanz, sich innerhalb des flüssigen Gases unter knatterndem Geräusch zu zersetzen.

Es wurde deshalb das Gas abgepumpt, während das Reaktionsgefäß in sauerstoffreiche, flüssige Luft tauchte. Dadurch sollte die Heftigkeit der Zersetzung vermindert werden. Aber immer, wenn der Druck erniedrigt wurde, wiederholte sich die Erscheinung des Knatterns. Als alles Gas abgepumpt war, wurde die flüssige Luft entfernt. Es zeigte sich statt des lockeren, schwarzen Produktes ein glänzender Spiegel von Thallium an der Wand des Rohres. Der Zerfall war also schon bei der Temperatur der flüssigen Luft vollständig vor sich gegangen.

In der Tat folgte nun auch keine Erscheinung mehr, die auf weitere Zersetzung schließen ließe, auch nicht beim Erhitzen einer von dem Metallspiegel abgebröckelten Probe. Daß die Zersetzung wirklich quantitativ erfolgt war, bewies ferner das Versagen der Neßler-Probe.

Bei dem Verstäubungsprodukt des Thalliums in reinem Argon war eine derartige Erscheinung nicht beobachtet worden. Das dort erhaltene schwarze Pulver blieb bei Zimmertemperatur auch im Vakuum unverändert. Man muß demnach annehmen, daß im vorliegenden Falle eine Verbindung entsteht, die sich aber unter niederem Druck selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft spontan zersetzt. Dabei hinterbleibt metallisches Thallium, das gegen die Wand des Rohres geschleudert wird und diese als dichter, weißer Spiegel überzieht. Das Thalliumnitrid ist also nur unter hohen Drucken bei der Temperatur der flüssigen Luft beständig. Es dürfte wohl das instabilste aller Nitride sein.

IV. Gruppe.

Blei.

Das schwarze Verstäubungsprodukt des Bleis enthielt das Bleinitrid in geringen Mengen. Es verpuffte nach dem Abpumpen des Gases durch bloße Erschütterung und bildete einen dichten, glänzenden Metallspiegel. Daß die Zersetzung hier quantitativ erfolgt war, bewies das Verhalten des Rückstandes gegen Salzsäure. Die entstandene Lösung gab keine Reaktion auf Ammoniumsalze.

V. Gruppe.

Arsen, Antimon, Wismut.

1. Beim Arsen wurde infolge des unregelmäßigen Brennens des Lichtbogens nur wenig Substanz erhalten. Sie war rotbraun, in dicker Schicht dunkelbraun bis schwarz. Bei starkem Erhitzen zersetzte sie sich langsam in N_2 und Arsen, das einen schwarzen Spiegel bildete. Eine Volumenmessung des N_2 war bei der geringen Menge nicht erforderlich. Der Nachweis des Nitrids erfolgte durch Untersuchung der von Arsen befreiten salzsauren Lösung der Verbindung auf Ammoniumsalze. Es entstand ein dicker Niederschlag mit Neßlers Reagens.

2. Das Verstäubungsprodukt des Antimons war schwarz gefärbt. Bei schwachem Erwärmen im Vakuum verpuffte das Nitrid unter Bildung eines Antimonspiegels.

Das Volumen des abgegebenen Stickstoffs betrug red. 0.45 ccm, die entsprechende Antimonmenge 13.7 mg. Daraus ergibt sich ein Gehalt der Substanz von 3.9 % N_2. Das Nitrid SbN enthält 10.5 % N_2.

Es gelang, durch eine ungefähre Analyse zu zeigen, daß das entstandene Nitrid wirklich der Zusammensetzung SbN entsprach. Etwa 30 mg des Verstäubungsproduktes wurden mit 5 ccm *n*-Salzsäure einige Zeit gelinde erwärmt. Dann wurde vom ungelösten Metall abfiltriert. Beim Zurücktitrieren des Filtrates wurden 48.7 ccm $^1/_{10}$-*n*. Natronlauge verbraucht. Das Filtrat wurde wieder angesäuert und das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das gebildete Sb_2S_3 wurde im Gooch-Tiegel aufgefangen. Es waren 6.4 mg Sb_2S_3 entstanden.

Es stimmt nun in der Tat die dem gefundenen Sb_2S_3 entsprechende Menge Sb = 4.6 mg überein mit derjenigen Menge Antimon, die sich aus dem durch Titration gefundenen Salzsäure-Verbrauch unter Annahme der Formel SbN berechnet. Aus der Gleichung:

$$SbN + 4\,HCl = SbCl_3 + NH_4Cl$$

geht hervor, daß 4 l *n*-Salzsäure (= 40 l $^1/_{10}$-*n*. Salzsäure) ein Mol SbN, d. h. 120 g Antimon, anzeigen. Nun waren n. o. verbraucht (50—48.7 ccm =) 1.3 ccm $^1/_{10}$-*n*. Salzsäure. Dieser Menge entsprechen 4.1 mg Antimon.

Die Übereinstimmung der berechneten Mengen von 4.6 mg Antimon (aus Sb_2S_3) und 4.1 mg Antimon (aus dem gefundenen Säureverbrauch) muß als genügend erachtet werden, wenn man berücksichtigt, daß erstens die Anwendung so kleiner Mengen die Fehler sehr vergrößert, und daß zweitens fein verteiltes Antimon sich in verdünnter Salzsäure doch in geringer Menge löst. Daher geht neben dem Nitrid noch eine Spur des überschüssigen Metalles in Lösung, und es wird zuviel Sb_2S_3 gefunden.

3. Beim Wismut wurde eine schwarze Substanz erhalten, die im Vakuum bei geringer Erschütterung explodierte und das Rohr mit glänzend weißem Metall überzog. Gleichzeitig wurde viel Stickstoff abgegeben. Die Neßler-Probe ergab, daß in dem Rückstand kein Nitrid mehr enthalten war.

VI. Gruppe.

Tellur.

Beim Te trat die interessante Erscheinung ein, daß offenbar zwei verschiedene Nitride neben einander entstanden waren. Die Substanz war tiefschwarz. Ein geringer Teil explodierte beim Klopfen an die Wand des Rohres und bildete einen schwarzen Metallspiegel. Der Rest, der weitaus die größte Menge ausmachte, war im Vakuum nur bei starkem Glühen zersetzlich und gab viel N_2 ab. Daß ein Nitrid vorlag, bewies die Probe mit Neßlers Reagens.

Demnach besteht außer der explosiven Verbindung, die wahrscheinlich identisch ist mit dem zuerst von Metzner[1]) dargestellten gelben Tellurstickstoff, ein beständiges Nitrid des Tellurs. Vielleicht ist es die normale Verbindung.

VII. Gruppe.

Mangan.

Bei 0.4 Amp. wurde eine schwarze Substanz erhalten, die ihren Stickstoff beim Glühen teilweise abgab. Sie erwies sich als ein Gemisch von pyrophorem Mangan mit Manganstickstoff. In dem Erhitzungsrückstand waren nach Auflösung in Salzsäure und Übersättigung mit Natronlauge relativ große Mengen von N_2 als Ammoniak nachweisbar.

Nach einer Arbeit von Wedekind und Veit[2]) entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf Mangan je nach der Temperatur zwei Nitride: bei der Temperatur des Knallgasgebläses Mn_7N_2, bei Rotglut Mn_3N_2. Außerdem bildet sich beim Glühen von Mangan im Stickstoffstrom das Nitrid Mn_5N_2. Es folgt aus diesen Ergebnissen die Tendenz der Nitride mit höherem Stickstoffgehalt, beim Erwärmen in solche mit niederem Stickstoffgehalt überzugehen. Nimmt man an, daß im vorliegenden Fall ein Gemisch verschiedener Nitride entstanden war, so wird es wahrscheinlich, daß die partielle Stickstoffabgabe durch den Übergang eines Nitrides in ein zweites, stickstoffärmeres zu erklären ist, z. B. von Mn_3N_2 oder Mn_5N_2 in Mn_7N_2. Hierdurch würden die Beobachtungen von Wedekind und Veit bestätigt sein.

4. Versuche über die Lichtbogenentladung in gasförmigem Stickstoff[3]).

Einige der vorstehend beschriebenen Nitride sollen durch Erzeugung von Lichtbögen in gasförmigem Stickstoff bereits dargestellt worden sein. So behauptet Arons[4]), u. a. die Nitride von Zink, Cadmium, Zinn und Blei auf diesem Wege erhalten zu haben. Nachgewiesen hat er aber nur Aluminium- und Magnesium-Nitrid.

---

[1]) Ann. chim. Phys. **15**, 203 [1908]. [2]) Diese Berichte **41**, 3769 [1908].

[3]) Helbig erinnert in der Ztschr. f. Elektrochem. daran, daß das durch Durchfunkung in flüssiger Luft entweichende Produkt N_2O_3 ist. Es ist also gewissermaßen das Nitrid des Sauerstoffs.

[4]) Ann. phys. [4] **1**, 700 [1900].

Die Unbeständigkeit der betreffenden Verbindungen machte die Angaben von Arons unwahrscheinlich. Es sinkt nämlich die hohe Zerfallsgeschwindigkeit derselben bei allmählicher Abkühlung zu langsam auf Null, so daß eine vollständige Zersetzung während der Abkühlung stattfindet. Es ist also an eine Konservierung derartiger endothermer Körper ohne die Anwendung plötzlicher Abkühlung nicht zu denken.

Wir haben, um zu einer definitiven Entscheidung zu gelangen, die Lichtbogenbildung in gasförmigem Stickstoff bei folgenden Metallen studiert:

Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Bi, Mn und Ni.

Der dazu benutzte Stickstoff entstammte derselben Quelle wie der zur Herstellung des Argon-Stickstoff-Gemisches verwendete. Der Apparat wies neben einer Töpler-Pumpe, einem Gasometer und einer Auffangevorrichtung zur Wiedergewinnung des Stickstoffs hauptsächlich ein zweckentsprechend konstruiertes Reaktionsgefäß auf.

Es war von zylindrischer Form und von einem wasserdurchflossenen Kühlmantel umgeben. Die Elektroden standen vertikal einander gegenüber. Sie sind in Fig. 6 abgebildet. Die verstellbare Anode bestand aus einem innen mit Wasserkühlung ver-

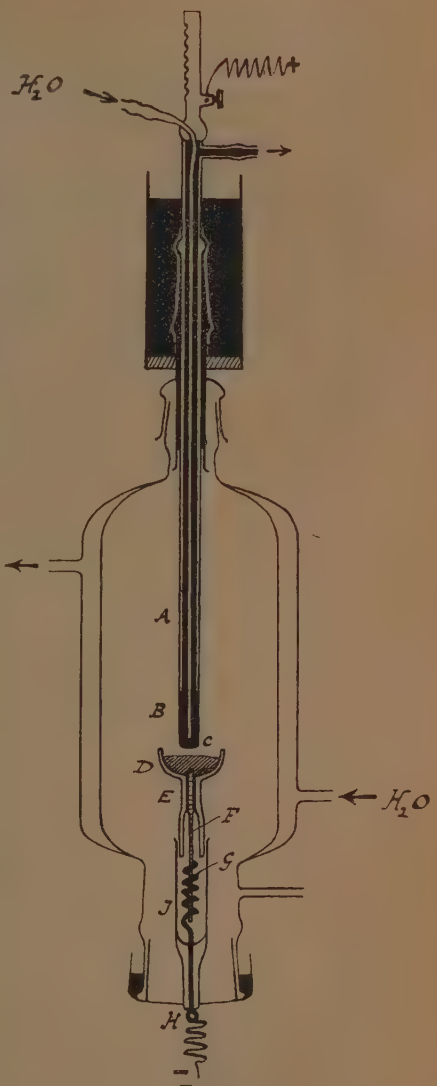


Fig. 6.

sehenen Messingrohr *A*, an welches ein Stück Kupferrohr *B* angelötet war. An dem geschlossenen unteren Ende *C* des letzteren bildete sich der Bogen.

Die Kathode wurde folgendermaßen hergestellt:

Ein ca. 1 cm weites, halbkugelförmiges Näpfchen *D* aus Quarz mit Ansatzcapillare *E* und darin eingeschliffenem Nickelstahlstift *F* wurde mit dem betreffenden geschmolzenen oder pulverförmigen Metall gefüllt. Es wurde in eine Glasröhre *I* so eingesetzt, daß der Nickelstahlstift *F* in die Platinspirale *G* hineingedrückt wurde. Da diese mit der Öse *H* in Verbindung stand, bei welcher die Stromleitung angelegt wurde, so war für einen sicheren Kontakt des Kathodenmetalls mit dem Platin gesorgt, und beim Herunterstellen der Anode, bis *C* das Kathodenmetall berührte, ging der Strom durch das Ganze hindurch. Diese Vorrichtung hat sich sehr bewährt.

Der Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt:

Das Reaktionsgefäß wurde leer gepumpt und Stickstoff von etwa halbem Atmosphärendruck eingelassen. Dann wurden die Wasserkühlungen in Gang gesetzt und der Lichtbogen entzündet. Es wurde Gleichstrom verwendet, wobei die gekühlte Kupferanode nicht angegriffen wird. Die Stromstärke betrug 1.5—3 Amp., je nachdem das Kathodenmetall leichter oder schwerer verdampfte.

Das Metall schmolz zunächst, glühte und verdampfte dann lebhaft. An der Wand des Gefäßes und an der gekühlten Anode entstanden dichte, meistens graue Beschläge. An der Kathode war gewöhnlich nur der Rand des Näpfchens mit einem geringfügigen Beschlag überzogen. Die Oberfläche des Metalls blieb, außer bei Zinn und Mangan, völlig blank. Der Lichtbogen wurde in der Regel 30—60 Minuten im Gang erhalten. Die Metallspektra waren außerordentlich glänzend, besonders beim Mangan. Nach Abstellen des Bogens wurde dann der Stickstoff mittels der Töpler-Pumpe und der Auffangevorrichtung in das Gasometer zurückgepumpt. Darauf wurde das Reaktionsgefäß geöffnet und das gebildete Produkt untersucht.

Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: Es wurden immer getrennt gesammelt und analysiert: 1. der Beschlag an der Wand, 2. der Beschlag an der Anode, 3. der Beschlag an der Kathode. Zum Nachweis der event. Nitridbildung genügte die Behandlung der Substanzen mit verdünnter Salzsäure, Ausfällen des Metalls nach den Vorschriften der qualitativen Analyse und Prüfung des alkalisch gemachten Filtrats auf Ammoniak mittels Neßlers Reagens.

Nach dieser Methode wurde bei Zink, Cadmium, Blei, Wismut und Nickel keine Nitridbildung aufgefunden. Keiner der verschiedenen Beschläge gab auch nur die kleinste Spur von Ammoniak an Salzsäure ab. In Anbetracht der außerordentlichen Schärfe der Neßler-Probe kann daher behauptet werden, daß die betreffenden Nitride nicht erhalten worden waren.

Spuren von Nitrid waren dagegen bei Zinn und Antimon nachweisbar. Doch war die Menge derselben sehr gering.

In größerer Menge gelang die Darstellung von Mangannitrid bzw. -nitriden nach dieser Methode. Es entstand ein schwarzes Pulver, das bei Luftzutritt teilweise zu braunem Mn_3O_4 verbrannte. Das Mangan zeigt daher, wenn man die Ergebnisse bei der Verstäubung in Argon mit in Betracht zieht, eine starke Tendenz zur Bildung der pyrophoren Form.

Wir können daher die Vermutungen von Arons nur in Bezug auf das Zinn bestätigen. Neu nachgewiesen wurde die Bildung von Antimon- und Mangannitrid unter den beschriebenen Versuchsbedingungen.

Wenn der Stickstoff bei derartigen Versuchen nicht frei von O_2 und Wasserdampf ist, kann Bildung von Stickoxyden im Lichtbogen eintreten, die mit dem Wasserdampf salpetrige bzw. Salpetersäure geben. Dann ist aber die Bildung von Nitriten bzw. Nitraten in dem Beschlag an der Wand denkbar. Wird nun ein solcher Beschlag mit Salzsäure behandelt, so reduziert event. das überschüssige Metall die salpetrige bzw. Salpetersäure zu Ammoniak, welches nachher irrtümlich einer Nitridbildung zugeschrieben wird. Der N_2 muß daher völlig rein und trocken sein.

5. Allgemeines über die Nitridbildung der Elemente.

Es soll hier nicht die Rede sein von den Salzen der Stickstoffwasserstoffsäure, den Aziden, die in der Literatur häufig mit den wirklichen Nitriden, den Derivaten des Ammoniaks, verwechselt worden sind. Azide entstehen bei hoher Temperatur überhaupt nicht und lassen sich in keinem Fall direkt aus den Elementen gewinnen.

Eine große Anzahl von Elementen verbindet sich aber bei höherer Temperatur direkt mit dem Stickstoff zu Nitriden. Eine andere, zumeist mit Erfolg benutzte Methode zur Darstellung dieser Körper ist die Einwirkung von gasförmigem oder flüssigem Ammoniak auf die betreffenden Elemente selbst oder auf ihre Verbindungen. Es können dabei die verschiedensten Temperaturen zur Anwendung kommen, je nachdem das betreffende Nitrid in der Hitze beständig ist.

Die Methode der plötzlichen Abkühlung ist zum Studium der Reaktionsfähigkeit des Stickstoffs vor dieser Untersuchung nicht angewendet worden.

a) Linke Vertikalreihen des periodischen Systems.

Gleichviel, welche Methode dabei zum Ziele führte, sind in reinem Zustande und ihrer Zusammensetzung nach als wohldefinierte Nitride bekannt die Stickstoffverbindungen folgender Elemente: Li, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Si, Ti, Zr, Ce, Th, P, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, Mn

und Fe. Wie ersichtlich, sind dies nur Elemente aus den linken Vertikalen der einzelnen Gruppen des periodischen Systems. Dabei sind die Elemente der beiden obersten Horizontalreihen linksstehend gedacht. Alle diese Nitride bilden sich in der Hitze und bleiben auch bei langsamer Abkühlung bestehen.

b) I. Gruppe und rechte Vertikalreihen.

Aus der ersten Gruppe und aus den rechten Vertikalen der übrigen Gruppen waren bisher als sicher existierend bekannt, aber zumeist nicht in reiner, von einem dritten Element (H_2 oder O_2) freier Form erhalten, die Nitride von: Cu[1]), Ag[2]), Cd[3]), Hg[4]), Sn[5]), Pb[5]), Sb[5]), Bi[6]), Se[7]), Te[8]), Cl, Br, J.

Hiervon sind nur die Nitride von Hg, Bi und Te, sowie die Stickstoffverbindungen der Halogene in reinem Zustande dargestellt und analysiert worden.

Erwähnt sind außerdem in der Literatur noch Nitride von Na[9]), K[10]) und Zn. Die Angaben über die Darstellung von Natrium- und Kaliumnitrid (aus $6\,Na + N_2$ bei dunkler elektrischer Entladung, bezw. aus KNH_2 durch Erhitzen bis zur Rotglut) sind aber von Titherley[11]) bestritten worden, dem es nicht gelang, diese Verbindungen in der bezeichneten Weise zu erhalten. In der Tat macht die Unbeständigkeit der in den Verstäubungsprodukten von Natrium und Kalium enthaltenen Nitride dieser Metalle gegen Erwärmung die betreffenden Angaben über die Gewinnung derselben, zum mindesten im Falle des Kaliums, sehr unwahrscheinlich.

Das Nitrid von Zink will Frankland[12]) durch Erhitzen von Zinkamid auf 200°, ferner Arons durch Lichtbogenentladung in Stickstoff erhalten haben, was wir aber nicht haben bestätigen können.

[1]) Schrötter, Ann. d. Chem. **37**, 131.

[2]) Raschig, Ann. d. Chem. **233**, 93.

[3]) Franz Fischer und Iliovici, diese Berichte **41**, 3802 [1908].

[4]) Plantamour, Ann. d. Chem. **40**, 115; Franklin, Ztschr. f. anorg. Chem. **46**, 1 [1905].

[5]) Franz Fischer und Iliovici, diese Berichte **41**, 4449 [1908]; **42**, 527 [1909].

[6]) Franklin, loc. cit.

[7]) Espenscheid, Ann. d. Chem. **113**, 101.

[8]) Metzner, loc. cit., s. Tellur.

[9]) Zehnder, Wied. Ann. **52**, 56 [1894].

[10]) Gay-Lussac u. Thénard, Rech. phys.-chim. [1811] I, 337: Davy, Phil. Transact. **40**, 150 [1809].

[11]) Journ. Chem. Soc. **65**, 504, 511.

[12]) Phil. Mag. [4], **15**, 149 [1858].

Die Beobachtung Franklands scheint aus dem gleichen Grunde, wie bei Kalium, auf einem Irrtum zu beruhen; denn das von uns dargestellte Nitrid war bei dieser Temperatur bereits zersetzlich. Immerhin könnte unter höheren Drucken die Verbindung bei 200° noch beständig sein.

Au, Ni, Co, sowie die Platinmetalle scheinen keine Nitride zu bilden, wenigstens fehlen darüber Angaben in der Literatur. Das sog. Knallgold, das durch Einwirkung von Ammoniak auf Goldsalze entsteht, hat nach Raschig[1]) die Formel

$$Au\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}.$$

Wenn trotzdem ein Nitrid des Goldes denkbar ist, so dürfte es jedenfalls außerordentlich explosiv sein. Darauf lassen die Eigenschaften der Nitride, welche von den umgebenden Metallen im periodischen System, also Silber und Quecksilber, gebildet werden, ohne weiteres schließen.

Im allgemeinen läßt sich in Bezug auf die rechten Vertikalreihen der einzelnen Gruppen wohl sagen, daß alle Beobachtungen, nach welchen angeblich Nitride bei höherer Temperatur ohne Anwendung plötzlicher Abkühlungsmethoden erhalten worden sind, auf Irrtümern beruhen. Dies folgt aus der Zersetzlichkeit der bei unseren Versuchen gewonnenen Verbindungen in der Wärme.

Für identisch mit schon bekannten Nitriden dürfen wir folgende der von uns erhaltenen ansehen:

Cd-, Hg-, Sn-, Pb-, Sb-, Bi-, Mn- und ev. Zn-Nitrid.

Doch sind Cd-, Pb- und Sb-Nitrid von Iliovici nur spurenweise dargestellt und daher noch nicht als zumeist explosive Körper erkannt worden. Die Verbindungen von Quecksilber und Wismut dagegen hat bereits Franklin isoliert und als äußerst unbeständige Gebilde beschrieben. Über Sn-, Mn- und Zn-Nitrid siehe die Literaturangaben. Das Gemeinsame aller dieser Nitride ist, daß außer denen von Zinn (Arons) und Mangan (s. Wedekind) sich keines bisher direkt aus den Elementen, ohne die Anwendung der Methode der plötzlichen Abkühlung, hat erhalten lassen.

Als neu und völlig sicher nachgewiesen wurde bei der Lichtbogenentladung im flüssigen Argon-Stickstoff-Gemisch die Bildung der Nitride von:

Na, K, Rb, Cd, In, Tl, Pb, As, Sb und Te.

Daß die zweite, bei Te spurenweise erhaltene Verbindung ihrem instabilen Charakter nach mit einer als höchst explosiv bekannten, gelben Stickstoffverbindung des Te identisch sein könne, wurde bereits erwähnt.

[1]) Ann d. Chem. **235**, 355 [1886].

Zusammenfassung.

1. Als gemeinsam und wesentlich sei zunächst Folgendes hervorgehoben: Es lassen sich mit der angewandten Methode der plötzlichen Abkühlung in dem flüssigen Gemisch von Argon und Stickstoff die unbeständigen Nitride sämtlicher Metalle der rechten Vertikalreihen des periodischen Systems, sogar die ganz instabilen, wie Hg-, Tl-, Pb- und Bi-Nitrid, ohne Ausnahme direkt aus den Elementen gewinnen. Die einzige Methode, nach welcher dies geschehen kann, ist die der plötzlichen Abkühlung in der Form, wie sie bei den vorliegenden Versuchen angewendet worden ist. Die Nitride bilden sich durch die Reaktion der Metalldämpfe des Lichtbogens mit dem Stickstoff bei hoher Temperatur und werden durch die plötzliche Abkühlung innerhalb des flüssigen Gases konserviert.

2. In dem verflüssigten Gemisch von 90 % Argon und 10 % Stickstoff bildeten sich die Nitride von: Na, K, Rb, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Te und Mn. Davon waren bisher noch gar nicht bekannt oder beschrieben die Nitride von: Na, K, Rb, Cd, In, Tl, Pb, As, Sb und Te.

3. Das Gemeinsame ist, daß diese Verbindungen direkt aus den Elementen erhalten wurden. Sie sind sämtlich Abkömmlinge des Ammoniaks und nicht etwa Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, also richtige Nitride und keine Azide.

4. Die Verbindungen wurden nie ganz rein erhalten, sie waren stets durch überschüssigen Metallstaub und zwar meist schwarz gefärbt. Zinnstickstoff konnte durch Variation der Herstellungsbedingungen, Antimonstickstoff durch Analyse bezüglich seiner Zusammensetzung untersucht werden. Bei allen anderen wurde gezeigt, daß sie mit Säuren stets Ammoniumsalze, nie aber Hydrazinsalze oder dergl. lieferten. Außerdem waren sie teilweise mit den aus der Literatur bekannten, aber auf anderem Wege erhaltenen Nitriden identisch.

5. Die Nitride mit höherem Atomgewicht waren explosiv, z. B. Cd-, Hg-, Pb- und Bi-Nitrid. Die übrigen zersetzten sich beim vorsichtigen Erhitzen nur unter schwachem Verpuffen oder überhaupt ganz ruhig.

6. Durch Lichtbogenentladung in gasförmigem Stickstoff wurde bei Zn, Cd, Pb, Bi und Ni kein Nitrid erhalten. Spurenweise war dies bei Sn und Sb der Fall, in großen Mengen bei Mn.

7. Abgesehen von der ersten Gruppe des periodischen Systems, wo Abweichungen vorkommen, wurde allgemein gezeigt, daß die linken Vertikalreihen nur Elemente enthalten, welche bei Zimmertemperatur beständige Nitride bilden, während die rechten Vertikalreihen nur solche Elemente aufweisen, deren Nitride bei Zimmertemperatur instabil sind und durch Stoß oder Wärme zur Zersetzung gebracht werden.

8. Nachdem wir so gezeigt haben, daß der Stickstoff sich bei hoher Temperatur direkt mit fast allen Metallen verbindet, kann man die Hypothese aufstellen, daß der Stickstoff der Erdatmosphäre, als die Temperatur der Erde noch einige tausend Grad betrug, zum Teil wenigstens in Form solcher endothermer Nitride gebunden war. Während der äußerst langen Abkühlungszeit der Erde sind alle die bei hoher Temperatur ehedem vorhanden

gewesenen Nitride wieder zerfallen. — Wir haben solche durch die Methode der plötzlichen Abkühlung konserviert.

Auch zu diesen Untersuchungen standen uns die von der Jagorstiftung bewilligten Mittel zur Verfügung, und wir möchten nun nach Abschluß der Versuche unserem Danke hierfür nochmals Ausdruck verleihen.

---

233. W. Swientoslawski: Diazo- und Azoverbindungen. Thermochemische Untersuchung. I.

(Eingegangen am 14. April 1910.)

In dieser Abhandlung wollen wir die thermochemischen Daten des Diazotierungsprozesses, der Neutralisationswärme des Diazoniumhydrats, der Bildungswärme des Diazopseudosalzes u. a. veröffentlichen. Eine quantitative Bestimmung dieser Daten ist bis jetzt noch niemals durchgeführt worden, da die Meinung allgemein verbreitet war, daß diese Versuche mit enormen Schwierigkeiten verbunden sind. In Wirklichkeit kann nur eine geringe Zahl dieser Versuche zu den schwierigen thermochemischen Experimenten gezählt werden.

Die Methode, nach der wir gearbeitet haben, war die folgende: Nehmen wir eine Reihe der Lösungen:

A. a Mol. salzsaures Amin und b Mol. HCl,
B. c Mol. $NaNO_2$,
C. q Mol. NaOH,
D. q Mol. NaOH + p Mol. β-$C_{10}H_7.OH$,

und vermischen wir die Lösungen A und B, so erhalten wir:

$$a\,R.NH_2,HCl + b\,HCl + c\,NaNO_2 = a\,R.NN.Cl + c\,NaCl + (c-a)\,HNO_2 + (b-c)\,HCl + 2a\,H_2O + Q\ \text{Cal.}$$

Wenn wir die Reaktionswärme des Schema:

$$R.NH_2,HCl_{(l)} + HNO_{2(l)} = R.NN.Cl_{(l)} + 2\,H_2O_{(fl)} + Q\text{-Cal.}$$

untersuchen wollen, so müssen wir eine Korrektion $c \times 3450$ Cal. einführen, wo 3450 Cal. den Unterschied der Neutralisationswärme der Säuren HCl und HNO_2 bedeutet [1]).

---

[1]) $NaNO_{2(l)} + HCl_{(l)} = NaCl_{(l)} + HNO_{2(l)} + 3450$ Cal. Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. **41**, 587 [1909].

Gießen wir weiter die Lösung C zu, so erhalten wir

$$a\,R.NN.Cl + (c-a)\,HNO_2 + (b-c)\,HCl + q\,NaOH = a\,R.NN.ONa + (b-c+a)\,NaCl + (c-a)\,NaNO_2 + (b+a)\,H_2O + (q-a-b)\,NaOH + Q\ Cal.$$

Wollen wir jetzt die Wärmetönung der Reaktion:

$$R.NN.Cl + 2\,NaOH = NaCl + R.NN.ONa + H_2O + Q\ Cal.$$

berechnen, so müssen die Korrektionen: (c—a) 10250 Cal., (b—c) 13700 Cal. eingeführt werden, wo 10250 Cal. die Neutralisationswärme der HNO_2 ist. Wenn eine konzentrierte Lösung von NaOH gebraucht wird, so muß noch eine dritte Korrektion eingeführt werden: $q\,NaOH + n\,H_2O = -q$ Cal., wo n die Menge des Wassers in der (A + B)-Lösung bedeutet. Diese Korrektion wurde in allen Fällen durch unmittelbaren Versuch bestimmt.

Nachdem die Vermischung der Lösungen A, B, C uns zu den Pseudosalzen der Diazoverbindungen geführt hatte, konnte man das feste β-Naphthol in dem Calorimeter hinzufügen, wodurch der Azokörper entstand:

$$R.NN.ONa_{(l)} + \beta\text{-}C_{10}H_7.OH_{(fs)} = NaOH_{(l)} + R.NN.C_{10}H_6.OH_{(fs)} + Q\ Cal.$$

Nehmen wir aber die Lösung D statt C, so kommen wir unmittelbar zu der Azoverbindung. Die Korrektion dieser Reaktion ist mit derjenigen der Pseudosalzbildung identisch.

Eine Reihe der Prozesse wurde in 90—100-prozentiger Essigsäure durchgeführt. In diesem Falle war es möglich, z. B. für den Diazotierungsprozeß folgendes Verfahren anzuwenden. 3—5 g $NaNO_2$ wurden in 10 g Wasser gelöst und dann mit 400 g Essigsäure vermischt. Nach 10 Stunden wurde diese Lösung in das Calorimeter gebracht, und nachdem die Temperatursteigung 10—15 Minuten lang konstant wuchs, fügte man eine bestimmte Menge eines Amins in dem Calorimeter hinzu. Der Prozeß verläuft schnell, und nach einigen Minuten kann man eine neue Portion des Amins hineinbringen usw. Wenn der Vorgang dem Reaktionsschema quantitativ entspricht, erhält man eine konstante Größe für die molekulare Reaktionswärme des untersuchten Prozesses[1]).

---

[1]) Die Details dieser Arbeit werden in einer russischen Abhandlung beschrieben. Alle Präparate waren vielfach destilliert oder umkrystallisiert. Zu den einzelnen Versuchen brauchten wir verschiedene Fraktionen eines und desselben Körpers.

Experimentelles.

1. Diazobenzol.

Diazotierung des Anilins in wäßriger Lösung.

Tabelle 1.

Mol. $C_6H_5.NH_2,HCl$	Mol. $NaNO_2$	Mol. HCl	ΔT	K	ΔQ	P	Q Mol.
0.01268	0.05711	0.02840	0.961	401.37	385.72	97.98	22.69
0.01268	0.05711	0.02840	0.964	401.37	386.92	97.98	22.72
0.01268	0.05711	0.02840	0.965	401.37	387.32	97.98	22.82
0.011926	0.05711	0.02877	0.930	401.37	373.27	99.26	22.97
0.011926	0.05711	0.02877	0.927	401.37	372.07	99.26	22.87
0.011926	0.05711	0.02877	0.928	401.37	372 47	99.26	22 91
0.016941	0.05711	0.064779	1.453	401.37	583.2	197.5	22.76
0.016941	0.02855	0.02363	1.149	404.04	464.23	81.51	22.59
0.016941	0.02855	0.02363	1.159	404.04	468.38	81.51	22.84
						Mittel	+22.80 Cal.

Bemerkung. In allen Tabellen bedeuten P, P_1, P_2 die Korrektionen, welche oben besprochen sind.

Reaktionsschema:

$$C_6H_5.NH_2,HCl_{(l)} + HO.NO_{(l)} = 2H_2O_{(l)} + C_6H_5.NN.Cl_{(l)} + 22.80\,Cal.$$

Lösungswärme des Diazoniumchlorids $C_6H_5.NN.Cl$ in Wasser.

Tabelle 2.

$C_6H_5.N_2.Cl$ g	ΔT	K	Q Mol.
0.6941	—0.047	203.37	—1.949
0.3509	—0.021	203 37	—1.722
0.2885	—0.018	203.37	—1.794
		Mittel	— 1.84 Cal.

Die Lösungswärme des salzsauren Anilins ist: —2.73 Cal. (nach Berthelot); mithin ist die Lösungswärme des Diazoniumchlorids merklich kleiner als diejenige des salzsauren Anilins.

Die Neutralisationswärme des Diazoniumchlorids wurde durch Vermischen beliebiger Mengen des Diazoniumhydrats mit gewissen Mengen der Salzsäure bestimmt. (Überschuß des Diazoniumhydrats.) Diazoniumhydratlösung wurde nach Hantzsch durch Umschütteln des Diazoniumchlorids mit Ag_2O dargestellt, dann in ein Dewarsches Gefäß bei 0—2.5° hineingegossen und nach einigen Minuten mit bestimmter Menge Salzsäure neutralisiert. Nach dem Versuche mußte die Lösung alkalisch reagieren.

Tabelle 3.

Mol. HCl	ΔT	K	Q Mol.
0.001645	0.074	321.2	14 45
0.006187	0.259	321.2	13.44
0.004115	0.191	321.2	14.90
		Mittel	+ 14 26 Cal.

Die Neutralisationskonstante ist in diesen Versuchen ein wenig zu hoch, da die Aufspaltung des Diazoniumhydrats und die Erwärmung der aus dem Dewarschen Gefäß ausgegossenen Salzsäurelösung eine Wärmezufuhr verursachten.

Reaktionswärme der Pseudosalzbildung (A + B + C):

Tabelle 4.

Mol. $C_6H_5.N_2.Cl$	Mol. HNO_2	ΔT	K	P_1	P_2	ΔQ	Q Mol.
0 016941	0.006685	0.150	590.14	+64.00	— 68.52	88.52	4.96
0.016941	0.006685	0.152	590.14	+64.00	— 68.52	89.70	5.03
0.011926	0.01684	0.312	588.36	+58.78	—172.61	183.55	5.85
						Mittel	+ 5.28 Cal.

d. h. $C_6H_5.N_2.Cl_{(l)} + 2\,NaOH_{(l)} = C_6H_5.NN.ONa_{(l)} + NaCl_{(l)} + H_2O_{(fl)} + 5.28$ Cal.

Weiter wurde der Kuppelungsprozeß im Überschusse des β-Naphthols (die Lösung D) und im Überschusse des Pseudodiazosalzes (Einbringen des festen β-Naphthols in die Lösung A + B + C) durchgeführt. Die angeführten Reaktionsschemata machen die Ausführung der Versuche klar.

Tabelle 5.

β-$C_{10}H_7.OH$ g	K	ΔT	Q Mol.
0.6995	590.14	0.221	26.85
1.0960	590.14	0.355	27.53
1.1144	590.14	0.360	27.29
		Mittel	+ 27.22 Cal.

d. h. $C_6H_5.NN.ONa_{(l)} + \beta.C_{10}H_7.OH_{(fs)} = NaOH_{(l)} + C_6H_5.NN.C_{10}H_6.OH_{(fs)} + 27.22$ Cal.

Tabelle 6.

Mol. $C_6H_5.NN.Cl$	Mol. HNO_2	Mol. HCl	ΔT	K	ΔQ	P_1	P_2	Q Mol.
0.02536	0.03144	—	1.792	582.47	1043.80	+58.78	—322.25	30.76
0.02536	0.03144	—	1.782	582.47	1038.00	+58.78	—322.25	30.54
0.01268	0.04443	0.01237	1.659	582.47	966.34	+58.78	-628.91	31.24
0.01268	0.01592	—	0.863	574.84	496.10	+58.78	—163.18	30.89
0.01268	0.01592	—	0.881	574.84	506.45	+58.78	—163.18	31.70
0.01268	0.01592	—	0.865	574.84	497.25	+58.78	—163.18	30.97
								Mittel + 31.01 Cal.

d. h. $C_6H_5.NN.Cl_{(l)} + C_{10}H_7.ONa_{(l)} = NaCl_{(l)} + C_6H_5.NN.C_{10}H_6.OH_{(fs)}$
$+ 31.01$ Cal.

Wenn wir die Korrektion für die Bildungswärme des Pseudosalzes + 5.28 Cal. und die Lösungswärme des β-Naphthols in Natronlauge + 2.2 Cal. (nach Berthelot) einführen, dann ist:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I. } 27.22 + 5.28 & = 32.50 \text{ Cal.} \\ \text{II. } 31.01 + 2.20 & = 33.21 \text{ Cal.} \\ \text{III. Aus and. Versuchen} & = 32.83 \text{ Cal.} \end{array}\right\} \text{Mittel } 32.85 \text{ Cal.}$$

für das Schema:

$C_6H_5.NN.OH_{(l)} + C_{10}H_7.OH_{(fest)} = H_2O_{(l)} + C_6H_5.NN.C_{10}H_6.OH_{(fest)}$
$+ 32.35$ Cal.

angenommen.

Das Diazotieren des Anilins in Essigsäure ergab folgende Resultate:

Tabelle 7.

$C_6H_5.NH_2$ g	K	ΔT	Q Mol.
1.0525	105.9	3.191	30.21
1.1233	105.9	3.453	29.86
		Mittel	+ 30.03 Cal.

Da die Lösungswärme des Anilins in Essigsäure 6.75 Cal.[1]) ist, somit:

$C_6H_5.NH_2(CH_3.COOH)_{(l)} + HO.NO_{(l)} = C_6H_5.NN(CH_3CO.O)_{(l)}$
$+ 2H_2O_{(l)} + 23.28$ Cal.

Diese Größe stimmt mit der oben bestimmten Diazotierungswärme des salzsauren Anilins in wäßriger Lösung ziemlich gut überein.

Diazoniumacetat wurde mit Dimethylanilin in Essigsäurelösung gekuppelt. Es wurde eine theoretisch berechnete Mischung von $C_6H_5.NH_2$ und $NaNO_2$ in Essigsäure hergestellt und dann in dem

[1]) Nach meinen Messungen.

Calorimeter mit bestimmten Mengen des Dimethylanilins zur Azoverbindung gekuppelt.

Tabelle 8.

$C_6H_5.N(CH_3)_2$ g	K	ΔT	Q Mol.
0.5815	212.79	0.418	18.51
0.4849	107.61	0.705	18.93
0.5689	108.23	0.784	18.02
0.7219	107.61	0.995	17.95
		Mittel	+ 18.35 Cal.

d. h. $C_6H_5.NN(CH_3CO.O)_{(l)} + C_6H_5.N(CH_3)_{2(fl)}$
$= C_6H_5.NN.C_6H_4.N(CH_3)_{2(l)} + CH_3.COOH_{(fl)} + 18.35$ Cal.

Lösungswärme des *p*-Dimethylamido-azobenzols in Essigsäure.

Tabelle 9.

$C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ g	K	ΔT	Q Mol.
0.3260	101.26	—0.044	—3.076
0.5574	101.26	—0.078	—3.189
		Mittel	— 3.13 Cal.

Da die Neutralisationswärme des Diazoniumhydrats der Neutralisationskonstante (13.30 Cal. für Essigsäure) gleicht, somit:

$C_6H_5.N_2(CH_3CO.O)_{(l)} + C_6H_5.N(CH_3)_{2(fl)}$
$= CH_3COOH_{(fl)} + C_6H_5.NN.C_6H_4.N(CH_3)_{2(fest)} + 34.78$ Cal.

2. Diazonaphthalin.

Diazotierung des α-Naphthylamins in wäßriger Lösung.

Tabelle 10.

Mol. $C_{10}H_7.NH_2,HCl$	Mol. $NaNO_2$	Mol. HCl	K	ΔT	ΔQ	P	Q Mol.
0.009972	0.02855	0.041152	403.98	0.847	342.17	98.52	24.44
0.012201	0.02855	0.02058	407.26	0.916	373.05	71.00	24.75
0.012201	0.02855	0.02058	407.26	0.917	373.46	71.00	24.79
0.010855	0.02855	0.02058	407.26	0.842	342.91	71.00	25.05
0.010855	0.02855	0.02058	407.26	0.837	341.28	71.00	24.90
0.008006	0.02855	0.02058	407.26	0.666	291.83	71.00	25.01
0.008006	0.02855	0.02058	407.26	0.663	290.06	71.00	24.86
0.0081411	0.02855	0.02058	407.26	0.669	272.45	71.00	24.75
						Mittel	+ 24.82 Cal.

d. h. $\alpha\text{-}C_{10}H_7.NH_2(HCl)_{(l)} + HO.NO_{(l)} = 2H_2O_{(fl)}$
$+ \alpha\text{-}C_{10}H_7.NN.Cl_{(l)} + 24.82$ Cal.

Bildungswärme des Pseudosalzes des Diazonaphthalins.

Tabelle 11.

Mol. $C_{10}H_7.NN.Cl$	Mol. HNO_2	K	ΔQ	P_1	P_2	Q Mol
0.012201	0.008375	588.36	77.01	+64.00	—85.85	4.53
0.010855	0.009721	588.36	90.60	+64.00	—99.65	5.05
0.010855	0.009721	588.36	89.43	+64.00	—99.65	4.95
					Mittel	+ 4.84 Cal.

d. h. $\alpha\text{-}C_{10}H_7.NN.Cl_{(l)} + 2\,NaOH_{(l)} = NaCl_{(l)} + H_2O_{(fl)}$
$+ \alpha\text{-}C_{10}H_7.NN.ONa_{(l)} + 4.84$ Cal.

Somit ist die Bildung der Pseudosalze $C_6H_5.NN.ONa$ und $C_{10}H_7.NN.ONa$ aus NaOH und Diazoniumhydrat mit etwa gleicher Wärmetönung verbunden. Die Kuppelung wurde nach zwei Reaktionsschemen durchgeführt.

Tabelle 12.

Mol. $C_{10}H_7.N_2.Cl$	Mol. HNO_2	K	ΔT	P_1	P_2	Q Mol.
0.01201	0.008375	588.36	0.727	+64.00	— 85.85	33.26
0.008006	0.01257	588.36	0.541	+64.00	—128.84	31.65
0.008141	0.01244	588.36	0.572	+64.00	—127.46	33.54
					Mittel	+ 32.82 Cal.

d. h. $\alpha\text{-}C_{10}H_7.NN.Cl_{(l)} + \beta\text{-}C_{10}H_7.ONa_{(l)} = NaCl_{(l)}$
$+ C_{10}H_7.NN.C_{10}H_6.OH_{(fest)} + 32.82$ Cal

Tabelle 13.

$\beta\text{-}C_{10}H_7.OH$ g	K	ΔT	Q Mol.
0.9248	588.36	0.321	29.41
0.8281	588.36	0.298	29.79
1.0266	588.36	0.356	29.38
		Mittel	+ 29.53 Cal.

d. h. $\alpha\text{-}C_{10}H_7.NN.ONa_{(l)} + \beta\text{-}C_{10}H_7.OH_{(fs)}$
$= \alpha\text{-}C_{10}H_7.NN.C_{10}H_6.OH_{(fs)} + NaOH_{(l)}, + 29.53$ Cal.

Führen wir die Korrektionen für die Pseudosalz-Bildungswärme +4.81 Cal. und die Lösungswärme des β-Naphthols in NaOH + 2.2 Cal. ein, so erhalten wir:

$$\left.\begin{array}{l} \text{I.}\quad 32.82 + 2.20 = 35.02 \text{ Cal.} \\ \text{II.}\quad 29.53 + 4.84 = 34.37 \text{ Cal.} \end{array}\right\} \text{Mittel} + 34.69 \text{ Cal.}$$

d. h. $\alpha\text{-}C_{10}H_7.NN.OH_{(l)} + \beta\text{-}C_{10}H_7.OH_{(fest)}$
$= C_{10}H_7.NN.C_{10}H_6.OH_{(fest)} + H_2O_{(fl)} + 34.69$ Cal.

3. Zusammenfassung.

Der oben untersuchte Azokörper-Bildungsprozeß besteht aus zwei Vorgängen:

1. Übergang von Diazonium- zur Diazoverbindung,

$$R.\underset{\underset{N}{\cdots}}{N}.OH \longrightarrow R.N{:}N.OH,$$

2. Echter Azokörper-Bildungsprozeß.

Da das Reaktionsschema des letzteren mit der Bildung der Nitrosophenole aus Phenolen und salpetriger Säure identisch, ist:

$$R.N:N.OH + H.R_1.OH \longrightarrow R.NN.R_1.OH + H_2O,$$
$$O:N.OH + H.R_1.OH \longrightarrow ON.R_1.OH + H_2O,$$

so war es wichtig, die Bildung des Nitroso-naphthols thermochemisch zu untersuchen.

Dieser Prozeß wurde in Essigsäurelösung durchgeführt.

Tabelle 14.

$\beta.C_{10}H_7.OH$ g	ΔT	K	Q Mol.
0.4418	0.520	169.77	28.77
0.5072	0.605	169.77	28 56
		Mittel	+ 28.66 Cal.

d. h. $\beta\text{-}C_{10}H_7.OH_{(fest)} + HO.NO_{(l)} = C_{10}H_6(NO)(OH)_{(l)} + H_2O_{(fl)} + 28.66$ Cal.

Nehmen wir jetzt an, daß die Lösungswärme des Nitrosonaphthols derjenigen des β-Naphthols gleich ist (—3.8 Cal.), dann ist

$$\beta\text{-}C_{10}H_7.OH_{(fs)} + HO.NO_{(l)} = C_{10}H_6(NO)(OH)_{(fest)} + H_2O_{(fl)} + 32.47 \text{ Cal.}$$

Es ist sehr bemerkenswert, daß die zwei unten angeführten Reaktionsschemen thermochemisch fast identisch sind:

$$ON.OH + \beta\text{-}C_{10}H_7.OH \longrightarrow H_2O + ON.C_{10}H_6.OH + 32.47 \text{ Cal.}$$
$$C_6H_5.N:N.OH + \beta\text{-}C_{10}H_7.OH \longrightarrow H_2O + C_6H_5.NN.C_{10}H_6.OH + 32.85 \text{ Cal.}$$

Diese Übereinstimmung kann nicht ohne Einwand angenommen werden, da die Lösungswärme des Phenyldiazoniumhydrats und der salpetrigen Säure einander nicht gleichen; jedoch geht die Verwandt-

schaft der Bindungen (N—O) in den Diazoverbindungen R.NN.OH und der salpetrigen Säure ON.OH klar hervor. Daraus könnte man den Schluß ziehen, daß der Übergang von $R.\underset{\underset{N}{\cdots}}{N}.OH \rightarrow$ zu R.N:N.OH mit einem sehr geringen Wärmeeffekt verbunden ist.

In einer unserer früheren Arbeiten[1]) haben wir schon den Diazotierungsprozeß der drei Amine in 50-prozentiger Essigsäure untersucht. Daraus folgte, daß die Diazotierungswärme für gelöstes Amin und Diazoniumderivate folgenden Zahlenwerten entspricht:

Diazotierung des Anilins	25.52 Cal.		
» » o-Toluidins	27.37 »	2.06 Cal.	
» » α-Naphthylamins	27.58 »		

In der vorliegenden Abhandlung aber haben wir bestimmt:

Diazotierung des Anilins	22.80 Cal.	2.02 Cal.
» » α-Naphthylamins	24.82 »	

Die Abweichung zwischen den früheren Versuchen und den jetzigen können wir jetzt leicht erklären: die in der 50-prozentigen Essigsäure gelösten Aminsalze müssen stark hydrolysiert sein, während die Diazoniumsalze, als neutrale und echte Salze, einer weitgehenden Hydrolyse nicht unterworfen sind. Eine Zusammenstellung der Lösungswärmen des Anilins in 100-prozentiger und in verdünnter Essigsäure macht dies klar:

Lösungswärme $C_6H_5.NH_2$ in 100-prozentiger Essigsäure		+ 6.75 Cal.
» » » verdünnter	»	+ 3.80 »

Die vorliegende Untersuchung erlaubt uns folgende Zusammenstellung der Resultate auszuführen:

$$C_6H_5.NH_{2(fl)} + ON.OH_{(l)} = H_2O_{(fl)} + C_6H_5.NN.OH_{(l)} + 16.5 \text{ Cal.}$$

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7.NH_{2(fl)} + ON.OH_{(l)} = H_2O_{(fl)} + \alpha\text{-}C_{10}H_7.NN.OH_{(l)} + 17.24 \text{ Cal.}$$

$$C_6H_5.NH_{2(fl)} + ON.OH_{(l)} + C_6H_5.N(CH_3)_{2(fl)} = 2H_2O_{(fl)} + C_6H_5.NN.C_6H_4.N(CH_3)_{2(fs)} + 51.48 \text{ Cal.}$$

$$C_6H_5.NH_{2(fl)} + ON.OH_{(l)} + C_{10}H_7.OH_{(fs)} = 2H_2O_{(fl)} + C_6H_5.NN.C_{10}H_6.OH_{(fs)} + 49.37 \text{ Cal.}$$

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7.NH_{2(fs)} + ON.OH_{(l)} + \beta\text{-}C_{10}H_7.OH_{(fs)} = 2H_2O_{(fl)} + C_{10}H_7.NN.C_{10}H_6.OH_{(fs)} + 48.77 \text{ Cal.}$$

[1]) Mitarbeiter Z. Gierycz, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **41**, 606.

In einer der früheren Abhandlungen[1]) haben wir die Reaktionswärme der Azokörperbildung durch die Wirkung von $NaNO_2$ auf Anilin und β-Naphthylamin in Essigsäure bestimmt.

$$2\,C_6H_5.NH_{2(fl)} + ON.OH_{(l)} = C_6H_5.NN.C_6H_4.NH_{2(fs)} + 2\,H_2O_{(l)} + 43.20\ \text{Cal.}$$

$$2\,\beta\text{-}C_{10}H_7.NH_{2(fs)} + ON.OH_{(l)} = C_{10}H_7.NN.C_{10}H_6.NH_{2(fs)} + 2\,H_2O_{(l)} + 47.44\ \text{Cal.}$$

Diese Daten stimmen mit den oben angeführten (besonders 47.44 Cal. für Amido-azonaphthalin)[2]) gut überein. Diese Übereinstimmung scheint uns wichtig zu sein, da die Methode der älteren Untersuchung eine ganz andere war.

Kiew, Polytechnikum, April.

---

234. W. Swientoslawski: Diazo- und Azoverbindungen. Thermochemische Untersuchung. II.

(Eingegangen am 27. April 1910.)

In der voranstehenden Mitteilung haben wir die thermochemischen Daten des Diazotierungs- und anderer Prozesse für die einfachen Amine angeführt, im Folgenden geben wir zu der Untersuchung der Amine, welche ein Säureradikal im Molekül enthalten, über. Von den letzteren sind bisher die Sulfanilsäure und Anthranilsäure untersucht worden.

Aus der ersten Mitteilung geht klar hervor, daß die Reaktionswärme des Diazotierungsprozesses aus drei Größen zusammengesetzt ist:

$$Q = A + q_2 - q_1,$$

wobei A die Reaktionswärme des untersuchten Prozesses ($R.NH_2 + ON.OH$), q_2 und q_1 die Neutralisationswärmen des Diazoniums und des untersuchten Amins, Q die in dem Calorimeter beobachtete molekulare Reaktionswärme bedeuten. Wenn bei dem Übergange von den einfachen zu den oben bezeichneten Aminen der Charakter des

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **41**, 925 [1909].

[2]) Daß die Reaktionswärme der p-Amidoazobenzol-Bildung 43.20 Cal. kleiner als die übrigen Werte ist, stimmt mit anderen Daten der Thermochemie gut überein; doch meinen wir, daß diese Reaktion nicht ganz quantitativ verlief, und daß eine gewisse Menge Diazoamidobenzol sich bilden konnte.

Diazoniums als einer echten Base ohne Veränderung bleibt, so ist zu erwarten, daß die Größe Q in dieser Klasse von Aminen merklich vergrößert wird, da die Neutralisationswärme q_1 dieser Amine durch den Einfluß des Säureradikals vermindert wird. Der Versuch aber bestätigt diesen Schluß nicht; im Gegenteil, die Größe Q ist in allen Fällen kleiner, als im Falle der einfachen Amine.

Die Methode der Untersuchung ist im wesentlichen unverändert geblieben.

1. Diazobenzol-sulfonsäure: Diazotierung in wäßriger Lösung.

Tabelle 1.

Mol. $SO_3H.C_6H_4.NH_2$	Mol. HCl	Mol. $NaNO_2$	K	ΔT	P_1	ΔQ	Q Mol.
0.010704	0.020576	0.02856	545.3	0.534	71.00	291.21	20.57 Cal.
0.007136	0.020576	0.02856	498.95	0.432	71.00	215.54	20.26 »
0.010704	0.041152	0.02856	543.56	0.581	98.52	315.81	20.30 »
0.01134	0.020576	0.02856	495.60	0.612	71.00	303.31	20.49 »
						Mittel	+ 20.40 Cal

D. h. $SO_3H.C_6H_4.NH_{2(l)} + HO.NO_{(l)} = 2H_2O_{(fl)} + \underbrace{SO_3.C_6H_4.N:N_{(l)}}$

+ 20.40 Cal.

Die Größe Q = 20.40 Cal. muß durch Abzug von q_2 und Addition von q_1 korrigiert werden, damit man die Diazotierungswärme A erhält.

Um die Größen q_1 und q_2 experimentell zu bestimmen, haben wir zuerst die Reaktionswärme der Neutralisation der Sulfanilsäure und ihrer Diazoderivate mit überschüssiger Natronlauge studiert:

$$SO_3H.C_6H_4.NH_{2(l)} + NaOH_{(l)} = H_2O_{(fl)} + SO_3Na.C_6H_4.NH_{2(l)}$$
$$+ 10.45 \text{ Cal.}$$

Tabelle 2.

Mol. $SO_3.C_6H_4.N_2$	Mol. HNO_2	Mol. HCl	K	ΔT	ΔQ	P_1	P_2	Q Mol.
0.007136	0.01346	—	544.20	0.354	192.65	−212.14	+19.49	10.45 Cal.
0.010704	0.01785	0.012597	588.71	0.746	449.77	−355.54	+23.11	10.96 »
							Mittel	+ 10.70 Cal.

D. h.

$$\underbrace{SO_3.C_6H_4.N:N_{(l)}} + 2NaOH_{(l)} = SO_3Na.C_6H_4.N:N.ONa_{(l)} + H_2O_{(fl)}$$
$$+ 10.70 \text{ Cal.}$$

Da die Neutralisationswärme der Benzolsulfonsäure ($SO_3H.C_6H_5 + NaOH$) 13.60 Cal. beträgt, so ist der Unterschied 13.60 — 10.45 = 3.15 Cal. gleich dem Wert innerer Salzbildungswärme der Sulfanilsäure $q_1 = 3.15$ Cal.

Die Größe q_2 ist nicht unmittelbar bestimmbar, doch konnten wir die Größe A aus der Diazotierung der Sulfanilsäure bei Abwesenheit einer Mineralsäure experimentell feststellen. Eine Vergleichung der Neutralisationswärme der salpetrigen Säure + 10.25 Cal. und der Sulfanilsäure 10.45 Cal. zeigte, daß eine Vermischung von Natriumnitrit mit der Sulfanilsäure Diazotierung hervorrufen muß. Diese Reaktion hat uns, calorimetrisch studiert, zu der Bestimmung der Größe A geführt:

$$SO_3H.C_6H_4.NH_{2(l)} + NaOH_{(l)} = SO_3Na.C_6H_4.NH_{2(l)} + H_2O_{(fl)} + 10.45 \text{ Cal.}$$

$$NaOH_{(l)} + HNO_{2(l)} = NaNO_{2(l)} + H_2O_{(fl)} + 10.25 \text{ Cal.}$$

$$SO_3H.C_6H_4.NH_{2(l)} + NaNO_{2(l)} = SO_3Na.C_6H_4.NH_{2(l)} + HNO_{2(l)} + 0.20 \text{ Cal.}$$

und

$$SO_3Na.C_6H_4.NH_{2(l)} + HNO_{2(l)} = SO_3Na.C_6H_4.NN.OH_{(l)} + H_2O_{(fl)} + A \text{ Cal.}$$

Die beobachtete Reaktionswärme ist um etwa 0.20 Cal. größer als die echte Diazotierungswärme A:

$$Q = A + 0.20 \text{ Cal.}$$

somit

$$A = Q - 0.20 \text{ Cal.}$$

Der Prozeß verläuft in diesem Falle langsam (15—20 Minuten) und kann nicht mit genügender Genauigkeit studiert werden. Es ist aber wichtig, den annähernden Wert von A zu bestimmen.

Tabelle 3.

Mol. $SO_3H.C_6H_4.NH_2$	Mol. $NaNO_2$	K	ΔT	ΔQ	P (Lös. d. $NaNO_2$)	Q Mol.
0.002858	0.002858	206.6	0.225	46.48	—	15.89 Cal.
0.01045	0.02858	407.75	0.429	174.93	—	16.74 »
	Mol. $NaNO_2$ (fest)					
0.005377	0.02229	153.75	0.081	12.45	+ 79.14	16.86 »
0.005377	0.01047	153.75	0.293	45.05	+ 37.26	15.31 »
					Mittel	+16.20 Cal.

Somit

$$SO_3Na.C_6H_4.NH_{2(l)} + HNO_{2(l)} = H_2O_{(fl)} + SO_3Na.C_6H_4.NN.OH_{(l)} + 16.00 \text{ Cal.}$$

Diese Größe stimmt mit derjenigen für Anilin 16.50 Cal. gut überein, somit kann auch die Größe q_2 berechnet werden:

$$q_2 = 20.40 - 16.00 + 3.15 = 7.55 \text{ Cal.}^{1)}.$$

Da diese Zahl sich merklich von der Neutralisationswärme des echten Diazoniums $C_6H_5.N.Cl$ (⋮ N) unterscheidet, war es wichtig, dieselbe Größe auf andere Weise zu bestimmen. Die Bestimmung der Bildungswärme des Pseudosalzes, $SO_3Na.C_6H_4.NN.ONa$, ermöglichte uns diese Berechnung.

Wir haben schon oben bewiesen, daß eine Vermischung der Sulfanilsäure mit $NaNO_2$ uns zu der Lösung des Diazokörpers $SO_3Na.C_6H_4.NN.OH$ führt. Wenn hier wirklich eine freie Gruppe R.NN.OH entstehen kann, so muß Natronlauge die Pseudosalzbildung R.NN.ONa hervorrufen. In der Tat erfolgt solch eine Reaktion, und der mit ihr verbundene Wärmeeffekt kann gemessen werden. Diese Wirkung wurde ermittelt: 1. durch Zugießen eines Überschusses von Natronlauge zu einer bestimmten Menge frisch hergestellter, neutral reagierender Diazolösung, $SO_3Na.C_6H_4.NN.OH$, und 2. durch Zugießen einer bestimmten Menge von Natronlauge zu einem Überschuß von Diazolösung.

Tabelle 4.

Mol. $SO_3Na.C_6H_4.NN.OH$	Mol. NaOH	K	ΔT	Q Mol.
0.005377	Überschuß	253.75	0.111	5.24 Cal.
Überschuß	0.004630	203.75	0.129	5.68 »
			Mittel	+ 5.46 Cal.

d. h. $SO_3Na.C_6H_4.NN.OH_{(l)} + NaOH_{(l)}$

$$= SO_3Na.C_6H_4.NN.ONa_{(l)} + H_2O_{(l)} + 5.46 \text{ Cal.}$$

Diese Größe stimmt mit derjenigen der Pseudosalzbildung des Diazobenzols (+ 5.28 Cal.) und des Diazonaphthols (+ 4.81 Cal.) gut überein.

[1]) Die Vermischung von Sulfanilsäure mit Salzsäure ruft einen Wärmeeffekt von etwa 0.4 Cal. hervor; es müßte deshalb Q um diese Größe vergrößert werden, wir lassen aber diese Korrektur fort. In der Tat aber ist die Größe q_2 angenähert + 8.0 Cal.

Jetzt sind also die Wärmetönungen folgender Prozesse bekannt:

$$SO_3.C_6H_4.N \vdots N + 2\,NaOH = H_2O + SO_3Na.C_6H_4.NN.ONa \quad + 10.70\ Cal.$$

$$SO_3H.C_6H_5 + NaOH = SO_3Na.C_6H_5 + H_2O \quad + 13.60\ Cal.$$

$$SO_3Na.C_6H_4.NN.OH + NaOH = SO_3Na.C_6H_4.NN.ONa + H_2O + 5.46\ Cal.$$

Somit kann auch die Größe q_2 berechnet werden:

$$q_2 = 13.60 - 10.70 + 5.46 = 8.36\ Cal.$$

Dieselbe Größe wurde oben zu $q_2 = 7.55$ Cal. bestimmt. Die Übereinstimmung (siehe unten die Bemerkung) ist nicht vollständig; da aber die beiden Daten nur als resultierende aus einer Reihe von Versuchen erscheinen, so können sie als befriedigend angenommen werden.

Es wurde endlich die Reaktionswärme des Kupplungsprozesses der Diazobenzolsulfonsäure mit salzsaurem Dimethylanilin bestimmt. Letzteres reagiert leicht und schnell mit der neutralen Lösung von $SO_3Na.C_6H_4.NN.OH$, welche, wie oben beschrieben, durch Vermischung der Lösungen von $NaNO_2$ und Sulfanilsäure hergestellt war.

Tabelle 5.

Mol. $C_6H_5.N(CH_3)_2,HCl$	K	ΔT	Q Mol.
0.002221	198.06	0.372	33.18 Cal.
0.002221	457.75	0.165	34.00 »
0.002221	507.75	0.146	33.37 »
0.002221	557.75	0.133	33.39 »
		Mittel	+ 33.48 Cal.

d. h. $SO_3Na.C_6H_4.NN.OH_{(l)} + C_6H_5.N(CH_3)_2, HCl_{(l)}$
$= H_2O_{(fl)} + SO_3Na.C_6H_4.NN.C_6H_4.N(CH_3)_2, HCl_{(fl)} + 33.48\ Cal.$

Aus allen diesen Daten ergeben sich folgende Tatsachen: 1. Die Diazotierungswärme der Sulfanilsäure ist etwa derjenigen des Anilins gleich. 2. Die Diazoniumsalzbildung ist mit einer geringeren Wärmeentwicklung als die Salzbildung des Phenyldiazoniumchlorids verbunden. 3. Die Bildungswärme des Pseudosalzes der Diazobenzolsulfonsäure gleicht derjenigen der einfachen Amine. 4. Da das Diazotieren in Abwesenheit von Mineralsäuren uns zu der Diazogruppierung R.NN.OH geführt hat (nicht zum Diazoniumhydrat), und da die Diazotierungswärme in letzterem Falle derjenigen des Diazobenzols gleicht, können wir zu dem wichtigen Schlusse kommen, daß der Übergang von $R.\underset{\underset{N}{\vdots}}{N}.OH$ zu R.NN.OH ohne Wärmeeffekt erfolgt oder mit einer sehr geringen Wärmetönung verbunden ist.

2. *o*-Diazobenzoesäure.

Die Diazotierung der Anthranilsäure in wäßriger Lösung unterscheidet sich von derjenigen der Sulfanilsäure nicht merklich.

Tabelle 6.

Mol. $C_6H_4(COOH)(NH_2)$	Mol. HCl	Mol. $NaNO_2$	ΔT	K	ΔQ	P_1	Q Mol.
0.012496	0.04115	0.02855	0.719	504.44	362.70	98.5	21.14 Cal.
0.007457	0.01029	0.01428	1.101	177.40	194.87	35.49	21.37 »
0.007457	0.01029	0.01428	1.091	177.40	193.54	35.49	21.20 »
0.009467	0.01029	0.01428	0.671	358 35	240.45	35.49	21.64 »
0.009467	0.01029	0.01428	0.675	357.75	241.47	35.49	21.76 »
							Mittel + 21.42 Cal.

Da die Daten aus der Diazotierung dreier verschiedener Präparate bestimmt wurden, ist die Übereinstimmung der einzelnen Versuche nicht vollständig.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NH_{2(l)}\end{matrix} + HO.NO_{(l)} = 2H_2O_{(fl)} + C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\\\vdots\\N\end{matrix}>O_{(l)} + 21.42 \text{ Cal.}$$

d. h. wie oben:

$$Q = A + q_2 - q_1 = 21.42 \text{ Cal.}$$

Die Einwirkung von Natronlauge auf Anthranilsäure und ihre Diazoderivate hat folgende Daten ergeben:

Tabelle 7.

Anthranilsäure.

Mol. $C_6H_4(COOH)(NH_2)$	K	ΔT	ΔQ	Q Mol.
0.0074575	149.1	0.528	78.74	10.55 Cal.
0.0074575	149.1	0.522	77.83	10.44 »
				Mittel + 10.50 Cal.

Diazobenzoesäure.

Mol. $C_6H_4<\begin{matrix}CO.O\\N(:N)\end{matrix}>$	Mol. HNO_2	ΔT	K	ΔQ	P_1	P_2	Q Mol.
0.0074575	0.002829	0.370	212.7	78.70	−30.00	—	6.62 Cal.
0.0074575	0.002829	0.373	212.7	79.34	−30.00	—	6.53 »
0.009467	0.00080	0.103	403.65	41.58	− 8.20	+24.40	6.10 »
0.009467	0.00080	0.124	403.65	49.98	− 8.20	+24.40	7.00 »
							Mittel + 6,56 Cal.

Da aber die Neutralisationswärme der Benzoesäure der Neutralisationskonstante gleicht, so ist

$$q_1 = 13.70 - 10.50 = 3.20 \text{ Cal.}$$

Die zweite Größe ist aus drei Unbekannten zusammengesetzt:

$$6.56 = q_3 + q_4 - q_2,$$

wo q_2 die Salzbildungswärme des Diazoniums, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.O \\ N : N' \end{matrix}$, q_3 die Neutralisationswärme der —COOH-Gruppe in $C_6H_4(COOH).NN.OH$, q_4 die Bildungswärme des Pseudosalzes —NN.ONa bedeutet. Der entsprechende Wert für Diazobenzolsulfonsäure,

$$q_3 + q_4 - q_2 = 10.70 \text{ Cal.},$$

weicht von dem der Diazobenzoesäure merklich ab.

Diese Abweichung könnte von zwei Ursachen abhängen: 1. die Bildungswärme des Diazoniumsalzes q_2 ist größer als diejenige der Diazobenzolsulfonsäure oder 2. der Überschuß von Natronlauge führt nicht zu der Pseudosalzbildung NN.ONa, sondern läßt die NN.OH-Gruppe frei. In dem ersten Falle würde die Größe Q um etwa 4.00 Cal. (10.70—6.56) erhöht werden, was aber der Wirklichkeit nicht entspricht; in dem zweiten Falle hätten wir eine alkalische Lösung des Diazokörpers mit der freien NN.OH-Gruppe, d. h. die Wärmetönung des Kupplungsprozesses mit β-Naphthol müßte um die Größe der Pseudosalz-Bildungswärme vergrößert werden. In der Tat führt uns die Kupplung der Diazobenzoesäure mit festem β-Naphthol in alkalischer Lösung zu folgenden Zahlen:

Tabelle 8.

β-$C_{10}H_7$.OH g	K	ΔT	Q Mol.
0.6375	403 65	0.371	33.83 Cal.
0.6031	403.05	0.354	33.87 »
0.3626	403.05	0.214	34.25 »
		Mittel	+ 33.98 Cal.

D. h.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COONa \\ NN.OH_{(l)} \end{matrix} + \beta\text{-}C_{10}H_7.OH_{(f)} = C_6H_4 < \begin{matrix} COONa \\ NN.C_{10}H_6.OH_{(f)} \end{matrix} + H_2O_{(f)} + 33.98 \text{ Cal.}$$

Diese Größe stimmt mit den oben angeführten Daten, die auf dasselbe Schema reduziert sind, gut überein:

$$C_6H_5.NN.OH + \beta\text{-}C_{10}H_7.OH + 32.85 \text{ Cal.}$$
$$C_{10}H_7.NN.OH + \beta\text{-}C_{10}H_7.OH + 34.68 \text{ »}$$
$$C_6H_4(COONa).NN.OH + \beta\text{-}C_{10}H_7.OH + 33.98 \text{ »}$$

Diese Übereinstimmung zwingt uns anzunehmen, daß die NN.OH-Gruppe der Diazobenzoesäure in alkalischer Lösung frei ist, und daß unter diesen Bedingungen keine Pseudosalzbildung entstehen kann.

Fassen wir jetzt alle oben bestimmten Daten zusammen, so können wir einen annähernden Wert für die wirkliche Diazotierungswärme A und die innere Diazoniumsalzbildung q_2 interpolieren:

$$A = Q + q_1 - q_2 = 21.42 + 3.20 - q_2.$$

Nehmen wir für A den Wert 17.00 Cal. an, welcher für Orthoderivate[1]) immer ein wenig erhöht werden muß, so kommen wir zu der Größe $q_2 = 7.62$ Cal. Diese Größe stimmt mit der auf zweierlei Art bestimmten Größe q_2 7.55 Cal. und q_2 8.36 Cal. für Diazobenzolsulfonsäure recht gut überein.

Die Bildungswärme des festen Azoderivates nach dem Schema

$$C_6H_4(COOH).NH_{2(l)} + HO.NO_{(l)} + \beta\text{-}C_{10}H_7.OH_{(fs)}$$
$$2\,H_2O_{(fl)} + C_6H_4(COOH).NN.C_{10}H_6.OH_{(fs)} + 50.98\ \text{Cal.}$$

stimmt auch mit den anderen Daten, die beim Azofarbstoff-Bildungsprozeß beobachtet sind, gut überein.

235. J. v. Braun: Zur Kenntnis der Dihydrazine.

[III. Mitteilung.]

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. Mai 1910.)

In zwei früheren Mitteilungen[2]) habe ich gezeigt, daß sich das Diphenylmethan-dimethyldihydrazin, $CH_2[C_6H_4.N(CH_3).NH_2]_2$, der Erwartung zufolge viel schwieriger mit Ketonen als mit Aldehyden vereinigt, daß aber ein abweichendes Verhalten dem Hydrazin gegenüber bei hydroaromatischen Ketonen mit der Gruppierung $.CH_2.CO.CH_2.$ zu beobachten ist, welche bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure mit Leichtigkeit unter Abspaltung von Ammoniak in Bis-Hydrocarbazolderivate übergehen. Daraus ergaben sich für das Diphenylmethan-dimethyldihydrazin zwei Anwendungsmöglichkeiten: in der Reihe der offenen Verbindungen die Unterscheidung des Aldehyd- und Ketoncharakters einer Carbonylgruppe, in der Reihe der cyclischen Ketone die Feststellung der An- resp. Abwesenheit der Gruppierung $.CH_2.CO.CH_2.$ Ich habe in neuerer Zeit die Versuche mit dem erwähnten methylierten Dihydrazin und auch mit der analogen äthylierten Ver-

[1]) Für Diazobenzol A = 16.50 Cal.

[2]) Diese Berichte **41**, 2169, 2604 [1908].

säure oder unverdünnt auf einander einwirken läßt, als schnell erstarrendes gelbbraunes Oel, welches nach der Reinigung bei 80° und nicht bei 103—104°, wie es Kohlrausch angibt, schmilzt.

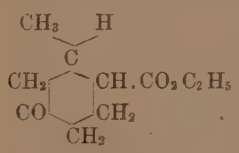
0.1834 g Sbst.: 0.5125 g CO_2, 0.1155 g H_2O. — 0.1667 g Sbst.: 15.7 ccm N (24°, 764 mm).

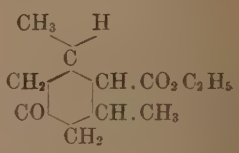
$C_6H_5.N(CH_3).N:C(C_6H_5).CH_2.CO.CH_3$. Ber. C 76.69, H 6.8, N 10.5.
Gef. » 76.21, » 7.0, » 10.4.

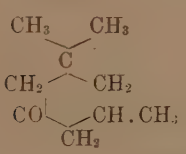
Bei der großen Reaktionsfähigkeit des Aldehyd-Carbonyls gegenüber dem Diphenylmethan-dimethyldihydrazin ist nicht daran zu zweifeln, daß Dialdehyde sich in ihrem Verhalten dem früher beschriebenen Glyoxal anschließen, d. h. im Gegensatz zu den Diketonen mit beiden Aldehydgruppen reagieren werden.

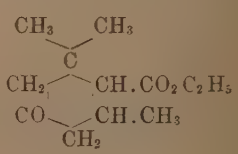
II. Diphenylmethan-dimethyldihydrazin und cyclische Ketone.

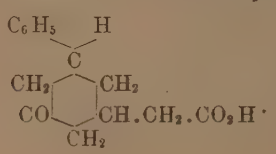
Bei der Leichtigkeit, mit welcher die einfachen Derivate des Cyclohexanons mit dem Dihydrazin in schön krystallisierende Hydrocarbazolverbindungen übergehen, wenn sich zu beiden Seiten des Carbonyls je eine nicht substituierte Methylengruppe befindet, war es von Interesse, die Reaktion auch an etwas komplizierter gebauten cyclischen Ketonen zu verfolgen, um festzustellen, ob auch bei Anwesenheit einer größeren Anzahl von Seitenketten im Ring die Reaktion noch stattfindet und somit einen allgemeinen Charakter besitzt. Durch das freundliche Entgegenkommen der HHrn. A. Skita in Karlsruhe und H. Meerwein in Bonn, denen ich auch an dieser Stelle bestens danken möchte, war es mir möglich, einige solche komplizierter gebaute Verbindungen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, und zwar waren es die folgenden fünf:

I. 

II. 

III. 

IV. 

V. 

Die Verbindungen reagieren zwar mit Diphenylmethan-dimethyldihydrazin etwas schwieriger, wie z. B. das *p*- und *m*-Methyl-cyclohexanon; beim Erwärmen auf dem Wasserbade bei Gegenwart von etwas verdünnter Schwefelsäure findet aber eine Umsetzung statt, die in der Regel nach einer bis zwei Stunden beendet ist, und bei welcher der Erwartung zufolge Ammoniak gebildet wird. Die neu gebildeten Produkte scheiden sich am Boden des Gefäßes in halbfester Form ab und können durch Behandlung mit Alkohol, in dem sie sich in der Kälte schwer lösen, in feste Form gebracht werden. Sie sind leider ausnahmslos amorph und bei der geringen Menge Ausgangsmaterial, die mir zur Verfügung stand, war es mir nicht möglich, eine vollständige Reinigung durchzuführen. Indessen läßt der Stickstoffgehalt kaum Zweifel darüber, daß es sich hier um eine Umsetzung in der erwarteten Richtung handelt, daß also auch eine verhältnismäßig große Anhäufung von Seitenketten der charakteristischen *Bis*-Hydrocarbazolbildung nicht im Wege steht.

1-Methyl-cyclohexanon-5-carbonester-2[1]) (I) liefert ein Produkt, welches nach dem Waschen mit Alkohol dunkel gefärbt, amorph ist und keinen glatten Schmelzpunkt besitzt. Verseift man es aber durch Alkali, so erhält man nach dem Ansäuern in bedeutend reinerem Zustande die zugehörige Säure, die nach dem Trocknen auf Ton ein sehr feines, wenig gefärbtes Pulver darstellt und sich bei ca. 200° zersetzt.

0.1180 g Sbst.: 5.9 ccm N (10°, 730 mm).

Ber. für das Carbazolprodukt 5.1 % N.
» » » Hydrazonprodukt 9.5 » » } Gef. 5.9 % N.

Ganz analog verhält sich der 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-5-carbonester-2[2]) (II); die durch Verseifung entstehende Carbonsäure des Carbazolkörpers schmilzt bei 171°.

0.1238 g Sbst.: 5.7 ccm N (10°, 737 mm).

Ber. für das Carbazolprodukt 5.36 % N.
» » die Hydrazonverbindung 10.00 » » } Gef. 5.43 % N.

Dihydro-isophoron (III) liefert ein Produkt, welches bei 167° zusammensintert und gegen 180° schmilzt.

0.1586 g Sbst.: 9.4 ccm N (10°, 744 mm).

Ber. für das Carbazolprodukt 6.00 % N.
» » » Hydrazonprodukt 11.2 » » } Gef. 6.8 % N.

Dihydroisophoron-carbonester (IV)[3]), ein hellbraunes, bei 102° schmelzendes Pulver.

0.1787 g Sbst.: 8.2 ccm N (12°, 757 mm).

Ber. für das Carbazolprodukt 4.8 % N.
» » » Hydrazonprodukt 9.03 » » } Gef. 5.4 % N.

---

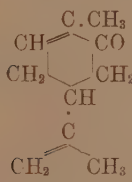
[1]) Skita, diese Berichte **42**, 1627 [1909]. [2]) Skita, loc. cit.
[3]) Skita, diese Berichte **40**, 4171 [1907].

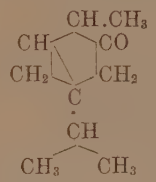
1-Phenyl-cyclohexanon-3-essigsäure-5 (V)[1]) endlich ein gleichfalls amorphes Produkt, das sich sofort ganz fest abscheidet, bei 155° zusammensintert und 20° höher schmilzt.

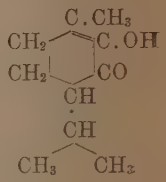
0.2737 g Sbst.: 10.6 ccm N (13.5°, 740 mm).

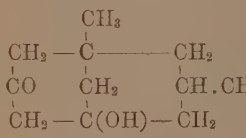
Ber. für $C_{43}H_{42}O_4N_2$ (Carbazol-Verb.) 4.31 % N.
» » $C_{43}H_{48}O_4N_4$ (Hydrazon-Verb.) 8.18 » » } Gef. 4.44 % N.

Vollkommen passiv — im Gegensatz zu diesen fünf Verbindungen — verhalten sich dem Diphenylmethan-dimethyldihydrazin gegenüber außer früher[2]) genannten Ketonen z. B. noch das Carvon (VI), Thujon (VII), Diosphenol (VIII) und endlich das von Rabe dargestellte sogenannte Dimethyl-bicyclo-nonanolon (IX)[3]):

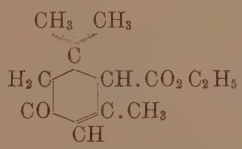
VI. 

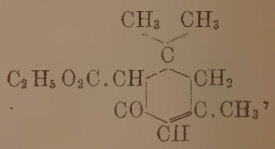
VII. 

VIII. 

IX. 

Wie nun die Reaktionsfähigkeit des Dihydroisophoron-carbonsäureesters (IV) gegenüber dem Dihydrazin sich in Einklang mit der Stellung des Carboxyäthyls befindet und den Befund Merlings[4]) bestätigt, wonach der Isophoron-carbonester ein δ-Ketonester (IVa) und nicht, wie früher angenommen wurde, ein β-Ketonester (IVb) ist:

IVa. 

IVb. 

so legt umgekehrt die Unfähigkeit des Nonanolons, mit dem Hydrazin in Reaktion zu treten, die Vermutung nahe, daß dem Ketonalkohol

---

[1]) Meerwein, Ann. d. Chem. **360**, 323 [1908].

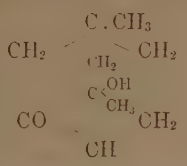
[2]) Diese Berichte **41**, 2606 [1908].

[3]) Ann. d. Chem. **360**, 265 [1908]; für die Überlassung einer Probe bin ich Hrn. Rabe zu großem Dank verbunden.

[4]) Diese Berichte **38**, 979 [1905]; Ann. d. Chem. **366**, 119 [1909].

nicht die oben angeführte Formel, sondern die mit seiner Bildung in ebenso gutem Einklang stehende Formel eines Bicyclooctanderivats (IXa),

IXa.



zukommt, welche Rabe allerdings auf Grund stereochemischer Betrachtungen für weniger wahrscheinlich hält. Ist diese Vermutung, die sich möglicherweise noch durch andere Umsetzungen wird stützen lassen, richtig, so gilt sie natürlich auch für die anderen bicyclischen Ketonalkohole, die von Rabe nach seiner eleganten Methode aus ungesättigten cyclischen Ketonen und Acetessigester gewonnen worden sind[1]).

III. Diphenylmethan-dimethyldihydrazin und die Zucker.

Sehr überraschende Resultate erhält man, wie ich schon in der ersten Mitteilung angedeutet habe, wenn man das Verhalten der verschiedenen Zucker gegen Diphenylmethan-dimethyldihydrazin prüft. Daß Ketosen damit kaum reagieren würden, war vorauszusehen und ließ sich auch leicht bestätigen. Unerwartet erwies sich dagegen das Verhalten der Aldosen: sie zeigen nicht etwa alle eine den gewöhnlichen Aldehyden entsprechende, sehr große Reaktionsfähigkeit gegen das Dihydrazin, die eigentlich erwartet wurde, auch nicht eine etwas abgestufte Reaktionsfähigkeit, die immerhin verständlich gewesen wäre, sondern lassen sich glatt in zwei Gruppen einteilen: solche, die mit Leichtigkeit in Reaktion treten und solche, die zur Reaktion kaum befähigt sind. Zu den ersteren gehören: Arabinose, Rhamnoses Galaktose, Mannose, zu den letzteren: Glykose, Xylose, Glykosamin und natürlich auch die verschiedenen Bi- und Triosen, in denen das endständige Glied Fructose oder Glykose ist, also z. B. Lactose, Maltose, Raffinose und selbstverständlich der Rohrzucker. — Daß dieses Verhalten mit der räumlichen Verteilung der Hydroxylgruppen in Zusammenhang stehen muß, daran ist nicht zu zweifeln, und dafür spricht ja auch die Tatsache, daß die Differenz zwischen den beiden Gruppen von Zuckern auch den sekundären Monohydrazinen gegenüber, wenn auch lange nicht in dem Maße, zum Vorschein kommt: so reagiert Arabinose nach Ruff und Ollen-

[1]) l. c. und diese Berichte **36**, 225 [1903]; **37**, 1667, 1671 [1904].

dorff[1]) momentan mit Benzylphenylhydrazin, während Xylose erst nach einigem Stehen das Hydrazon liefert, und ähnlich geht Glykose nach Neuberg[2]) nur langsam mit Methylphenylhydrazin in das Methylphenylhydrazon über, während Galaktose und Mannose sich damit leichter verbinden. Für Spekulationen über den Zusammenhang zwischen der Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in diesen Verbindungen und ihrer Struktur fehlt, wie mir scheint, heute noch jede Grundlage, und man wird daher die Deutung dieser Erscheinungen einer späteren Zukunft überlassen müssen.

Die Wichtigkeit des Diphenylmethan-dimethyldihydrazins als Reagens in der Zuckerreihe besteht nun darin, daß die Hydrazone, die sich damit überhaupt bilden, außerordentlich leicht entstehen und wegen ihrer Löslichkeitsverhältnisse ohne Schwierigkeit quantitativ und rein isoliert werden können. Sie scheiden sich — einerlei ob man die Komponenten in wäßrig-essigsaurer oder wäßrig-alkoholischer Lösung zusammenbringt — bei größeren Konzentrationen innerhalb weniger Augenblicke, in verdünnteren Lösungen nach kurzem Stehen ab, sind in Alkohol fast unlöslich und können durch Lösen in wenig Pyridin und Fällen mit Alkohol gereinigt werden. Man erhält sie zwar nicht in krystallinischer Form, sondern als feines, spezifisch sehr leichtes Pulver, sie besitzen aber scharfe Schmelzpunkte und erweisen sich als ganz rein, auch wenn sie zuweilen ein klein wenig grau oder bräunlich gefärbt sind. Das Produkt aus Arabinose (*l*-Verbindung) schmilzt bei 180° unter Aufschäumen.

0.1258 g Sbst.: 12.2 ccm N (19.5°, 742 mm).
$CH_2[C_6H_4.N(CH_3).N:C_5H_{10}O_4]_2$. Ber. N 10.77. Gef. N 10.86.

Das Produkt aus Rhamnose bei 163°:

0.1640 g Sbst.: 14 ccm N (6.5°, 743 mm).
$CH_2[C_6H_4.N(CH_3).N:C_6H_{12}O_4]$. Ber. N 10.25. Gef. N 10.16.

Die Verbindung aus *d*-Mannose bei 179°:

0.1290 g Sbst.: 0.2632 g CO_2, 0.0836 g H_2O. — 0.1863 g Sbst.: 15.8 ccm N (18.5°, 751 mm).
$CH_2[C_6H_4.N(CH_3).N:C_6H_{12}O_5]_2$. Ber. C 55.86, H 6.9, N 9.65.
Gef. » 55.65, » 7.2, » 9.65.

und endlich das *d*-Galaktose-Derivat bei 185°:

0.1805 g Sbst.: 15.6 ccm N (10.5°, 740 mm).
Ber. N 9.65. Gef. N 9.9.

Lösungen von Glykose, Xylose usw. bleiben mit dem Hydrazinreagens vollkommen klar, oder sie zeigen nach mehreren Tagen höchstens eine geringe Trübung. — Daß man auf dieser Grundlage

[1]) Diese Berichte **32**, 3234 [1899]. [2]) Diese Berichte **35**, 965 [1902]

sehr bequeme Trennungen in der Zuckergruppe durchführen kann, liegt auf der Hand: aus einer Lösung, die beispielsweise Glykose und Mannose enthält, kann man die letztere quantitativ mit dem Dihydrazin ausfällen und im Filtrat mit Phenylhydrazin das Glykosazon isolieren und ähnlich auch Arabinose und Xylose scheiden: nur wird es sich bei größeren Mengen empfehlen, wegen der etwas schleimigen Beschaffenheit der mit dem Dihydrazin entstehenden Niederschläge das Zentrifugieren zu Hilfe zu nehmen. Über einige Anwendungen dieser Trennungsmethode hoffe ich nächstens berichten zu können; für heute möchte ich nur noch darauf hinweisen, daß das natürliche Vorkommen der Arabinose beispielsweise im Harn sich sehr bequem mit Hilfe von Diphenylmethan-dimethyldihydrazin wird nachweisen lassen, viel bequemer als mit dem von Neuberg[1]) empfohlenen Diphenylhydrazin: ein mit dem Dihydrazin und soviel Arabinose versetzter Harn, daß die Konzentration der letzteren 0.2 % beträgt, trübt sich schon sehr bald beim Stehen und beginnt nach ein paar Stunden, das bei 180° schmelzende Hydrazon abzuscheiden, dessen Menge nach 4 Tagen rund die die Hälfte der theoretischen beträgt. Unter denselben Bedingungen findet mit Diphenylhydrazin erst nach 12 Stunden eine minimale Opalescenz statt, und das nach 10 Tagen abgeschiedene Diphenylhydrazon beträgt kaum 12 % der theoretischen Menge.

IV. Über das Diphenylmethan-diäthyldihydrazin, $CH_2[C_6H_4.N(C_2H_5).NH_2]_2$.

Zum Vergleich mit dem Diphenylmethan-dimethyldihydrazin schien es mir von Interesse, auch die entsprechende am Stickstoff äthylierte Verbindung in den Kreis der Untersuchung zu ziehen; wenn auch im allgemeinen eine weitgehende Übereinstimmung der beiden in ihrem Verhalten erwartet werden konnte, so war es doch möglich, daß in der einen oder anderen Beziehung eine kleine Differenz zutage treten würde, die das diäthylierte Hydrazin als vorteilhafteres Reagens erscheinen ließ. Bis auf die Tatsache, daß die Kondensationsprodukte mit aromatischen Aldehyden in der Äthylreihe schöner krystallisiert erhalten werden können als in der Methylreihe, ist das nun nicht der Fall; vielmehr zeigte sich, daß die Derivate der Äthylreihe viel weniger einladende Eigenschaften als die der Methylreihe besitzen. — Dies gilt zunächst für das Hydrazin selbst. Wenn man das Nitrosoderivat des *symm.*-Diäthyldiamido-diphenylmethans, $CH_2[C_6H_4.N(C_2H_5).NO]_2$[2]), in derselben Weise reduziert, wie ich das für

[1]) Diese Berichte **33**, 2243 [1900]; Ztschr. f. physiol. Chem. **35**, 31 [1902].
[2]) Vergl. diese Berichte **41**, 2151 [1908].

die Methylverbindung angegeben habe, so erhält man als Reaktionsprodukt ein Öl, welches weder bei längerem Stehen in der Kälte, noch bei wiederholtem Lösen in Äther und Ausfällen mit Ligroin fest wird. Mit Schwefelsäure erhält man das in Wasser schwer lösliche Sulfat des Diphenylmethan-diäthyldihydrazins; auch aus dem gereinigten Salz scheidet jedoch Alkali das Hydrazin als Öl ab, welches weder erstarrt, noch destillierbar ist. Zur Analyse benutzte ich daher das zugehörige Semicarbazid, welches leicht mit Hilfe von cyansaurem Kalium darstellbar ist, sich zuerst in gummiartiger Form abscheidet, aber schnell fest wird, sowohl von Alkohol wie von Chloroform schwer aufgenommen wird und nach dem Auskochen damit ein weißes Pulver vom Schmp. 215° darstellt.

0.1225 g Sbst.: 0.2757 g CO_2, 0.0795 g H_2O. — 0.1255 g Sbst.: 24.4 ccm N (27°, 748 mm).

$CH_2[C_6H_4.N(C_2H_5).NH.CO.NH_2]_2$. Ber. C 61.62, H 7.03, N 21.1.
Gef. » 61.40, » 7.21, » 21.1.

Mit Ketonen, wie Aceton, Diäthylketon, Acetophenon reagiert das äthylierte Dihydrazin ebenso langsam, wie die Methylverbindung; mit aliphatischen Aldehyden findet momentane Reaktion statt, aber die Reaktionsprodukte sind ölig; dasselbe gilt auch für das Furfurol und die Brenztraubensäure. Fest hingegen ist das Produkt aus Glyoxal, welches als leuchtend gelber Niederschlag sich abscheidet und nur von heißem Pyridin in geringer Menge aufgenommen wird. Über die Molekulargröße des Körpers läßt sich ebensowenig wie in der Methylreihe etwas sagen, so daß die unten benutzte Formel nur der Einfachheit halber gewählt worden ist.

0.1214 g Sbst.: 0.3300 g CO_2 0.0825 g H_2O.

$$CH_2\begin{cases} C_6H_4.N(C_2H_5).N=CH \\ C_6H_4.N(C_2H_5).N=CH \end{cases}.$$ Ber. C 74.51, H 7.2.
Gef. » 74.15, » 7.5.

Die mit aromatischen Aldehyden entstehenden Hydrazone sind wie in der Methylreihe in Alkohol unlöslich, in Pyridin löslich, lassen sich aber, wie bereits erwähnt, in viel schöner krystallisierter Form gewinnen. Das Produkt aus Benzaldehyd stellt weiße glitzernde Blättchen dar und schmilzt bei 161°.

0.1202 g Sbst.: 0.3567 g CO_2, 0.0790 g H_2O. — 0.1390 g Sbst.: 15.3 ccm N (21°, 749 mm).

$CH_2[C_6H_4.N(C_2H_5).N:CH.C_6H_5]_2$. Ber. C 80.87, H 6.95, N 12.17.
Gef. » 80.93, » 7.13, » 12.33.

Das Produkt aus Anisaldehyd schmilzt bei 142°.

0.1647 g Sbst.: 15.7 ccm N (22°, 752 mm).

$CH_2[C_6H_4.N(C_2H_5).N:CH.C_6H_4.OCH_3]_2$. Ber. N 10.76. Gef. N 10.69.

Was endlich das Verhalten des Diphenylmethan-diäthyldihydrazins gegen Zucker betrifft, so schließt es sich ganz dem niederen Homologen an, nur bilden sich die Hydrazone aus den reaktionsfähigen Zuckern (Galaktose usw.) langsamer. Näher untersucht wurde das Produkt aus *d*-Mannose, welches dieselben Löslichkeiten wie die Methylverbindung aufweist, und bei 183° schmilzt.

0.1086 g Sbst.: 9 ccm N (23°, 751 mm).

$CH_2[C_6H_4.N(C_2H_5).N:C_6H_{12}O_5]_2$. Ber. N 9.21. Gef. N 9.44.

Auch in der Zuckerreihe bringt die Anwendung des Diphenylmethan-diäthyldihydrazins an Stelle der Methylverbindung keine besonderen Vorteile mit sich.

---

236. Carl W. Haarmann: Über Caryophyllen. II.

(Eingegangen am 7. Mai 1910.)

Das in der ersten Abhandlung[1]) beschriebene primäre Oxydationsprodukt des Caryophyllens, $C_{14}H_{22}O_4$, erliegt im Laufe der Zeit einer Umwandlung, die wahrscheinlich durch Spuren von anorganischer Säure veranlaßt wird. Ein Teil desselben, der seit 4 Jahren in einer gut verkorkten, braunen Glasflasche aufbewahrt gewesen war, war zu einem dicken Sirup zerflossen, in welchem sich kleine Krystalle befanden, die sich bei der näheren Untersuchung als eine organische Säure erwiesen.

Der Sirup wurde durch Bicarbonat von Säure befreit, wobei sich herausstellte, daß ca. 45% von $C_{14}H_{22}O_4$ in Säure übergegangen waren. Neben etwas sirupöser Säure waren hauptsächlich zwei Säuren entstanden: Die schon in der ersten Abhandlung[2]) erwähnte Säure mit dem Schmp. 201—202° und eine Säure mit dem Schmp. 152°. Beide Säuren besitzen die Zusammensetzung $C_{14}H_{22}O_5$. Die Säure mit dem Schmp. 152° entsteht dabei in bei weitem größerer Menge. Die Analysen und besonders die Titration dieser Säuren gaben keine besonders gut stimmenden Zahlenwerte. Es wurden daher von beiden Säuren durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure die Anhydrosäuren $C_{14}H_{20}O_4$ mit den Schmp. 103° bezw. 106° dargestellt, deren Analysen und Titration gut stimmende Werte gaben.

Wahrscheinlich liegt hier eine Autoxydation vor, indem $C_{14}H_{22}O_4$ durch die anorganische Säure zunächst umgelagert und dann zur Hälfte zu $C_{14}H_{22}O_5$ oxydiert, zur Hälfte zu $C_{14}H_{22}O_3$ reduziert wird.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 1062 [1909]. [2]) Diese Berichte **42**, 1066 [1909].

Direkt ließ sich das nicht beweisen, da der nach dem Schütteln mit Bicarbonat zurückgebliebene neutrale Sirup weder durch Destillation im Vakuum, wobei er fortwährend Wasser abspaltet, gereinigt werden, noch zur Krystallisation gebracht werden konnte. Oxydiert man ihn jedoch mit Permanganat bei 0—5°, so erhält man neben den beiden Säuren $C_{14}H_{22}O_5$ wieder das krystallisierte neutrale Produkt $C_{14}H_{22}O_4$ mit dem Schmp. 120°. Oxydiert man ihn bei 50° mit einem Überschuß von Permanganat, so erhält man ebenfalls das neutrale Produkt $C_{14}H_{22}O_4$, Schmp. 120°, und die Säure $C_{14}H_{22}O_5$, Schmp. 201—202°, aber neben dieser nicht die Säure $C_{14}H_{22}O_5$, Schmp. 152°, die bei der Oxydation in der Kälte entsteht, sondern die in der vorigen Abhandlung[1]) erwähnte Säure mit dem Schmp. 162°. Die nähere Untersuchung dieser Säure ist noch nicht beendigt.

Die Angabe, daß bei der direkten Oxydation von krystallisiertem $C_{14}H_{22}O_4$ mit Permanganat bei 50° die beiden Säuren mit den Schmp. 201—202° und 162° entstehen, ist falsch. Durch einen Kontrollversuch wurde festgestellt, daß dabei neben viel sirupöser Säure nur die Säure $C_{14}H_{20}O_5$, Schmp. 171°, entsteht. Es hat sich herausgestellt, daß das damals zu dieser Oxydation verwendete $C_{14}H_{22}O_4$ längere Zeit in Chloroformlösung gestanden hatte. Dabei können leicht Spuren von Säure hineingelangt sein und die Umlagerung bewirkt haben, so daß die Säuren mit den Schmp. 201—202° und 162° aus bereits umgelagerter Substanz entstanden waren.

Werden die beiden einbasischen Säuren $C_{14}H_{22}O_5$ mit den Schmp. 201—202° und 152° mit starker Salpetersäure oxydiert, so entstehen aus beiden zweibasische Säuren $C_{14}H_{20}O_5$ mit den Schmp. 225° bezw. 182°, also ohne daß Kohlenstoff fortoxydiert wird. Vielleicht geht die in der letzten Abhandlung erwähnte Gruppierung $:C(OH).CH_2.OH$ dabei durch Abspaltung von Wasser $:C:CH(OH)$, Umlagerung zum Aldehyd $:CH.CHO$ und Oxydation in die Säure $:CH.CO_2H$ über. Bei den schon etwas näher untersuchten Säuren $C_{14}H_{22}O_5$, Schmp. 152°, und der daraus durch Oxydation mit Salpetersäure entstandenen Säure $C_{14}H_{20}O_5$, Schmp. 182°, scheint das Kohlenstoffskelett sehr beständig zu sein. Beide Säuren werden durch Permanganat in der Kälte und auf dem Dampfbade kaum angegriffen. Die Säure $C_{14}H_{20}O_5$, Schmp. 182°, wurde selbst durch 12-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit concentrierter Salpeter-Schwefelsäure nicht verändert. Mit einem Überschuß von Phosphorpentachlorid $^1/_2$ Stunde lang bis zum Sieden des entstandenen Phosphoroxychlorides erhitzt, wird beim Erwärmen mit Wasser die Säure $C_{14}H_{20}O_5$ zurückgebildet, ohne daß das fünfte Sauerstoffatom angegriffen wird.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 1066 [1909].

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen gelang es, diese Umlagerung und Autoxydation, in zwei Phasen zerlegt, auch künstlich herbeizuführen, und zwar durch Erhitzen mit Spuren von Schwefelsäure und nachfolgende Oxydation mit Permanganat. Da bei der Umlagerung mit Schwefelsäure ein Gas, wahrscheinlich Sauerstoff, abgespalten wird, so liegt in $C_{14}H_{22}O_4$ vielleicht ein superoxydartiger Körper vor. Bei der Oxydation entstehen zu etwa 90 % die beiden Säuren $C_{14}H_{22}O_5$ mit den Schmp. 201—202° und 152°, und zwar etwa 10 % der ersteren, und etwa 80 % der letzteren Säure. Durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure gehen beide Säuren in die entsprechenden zweibasischen Säuren mit den Schmp. 225° und 182° über. Der bei der künstlichen Umwandlung freiwerdende Sauerstoff wird bei der langsamen Verwandlung wahrscheinlich zur Oxydation zu den Säuren $C_{14}H_{22}O_5$ verwendet, so daß dann natürlich nur ca. 45 % dieser Säuren entstehen können.

Die Tatsache, daß bei der Autoxydation zwei Säuren entstehen, veranlaßte mich, das primäre Oxydationsprodukt $C_{14}H_{22}O_4$ auf seine Einheitlichkeit hin zu untersuchen. Krystallisiert man $C_{14}H_{22}O_4$ mehrere Male fraktioniert aus Äther um, so erhält man derbe glasglänzende Nadeln und Platten; beide besitzen den Schmp. 120° und geben beim Zusammenschmelzen keine Depression. Es stellte sich jedoch heraus, daß $C_{14}H_{22}O_4$ ganz willkürlich krystallisiert. Ein Teil, der in Platten krystallisiert war, gab bei nochmaligem Umkrystallisieren ein Gemisch von Nadeln und Platten. Diese wurden mechanisch getrennt und beide durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung in den Aldehyd $C_{14}H_{20}O_4$ übergeführt. Beide Aldehyde besaßen den Schmp. 167° und gaben beim Zusammenschmelzen keine Depression. $C_{14}H_{22}O_4$ scheint also ein einheitliches Produkt zu sein. In der letzten Abhandlung war der Schmp. 156—157° für den Aldehyd angegeben. Wie einige Versuche zeigten, krystallisiert er aus konzentrierter Lösung in weißen, dünnen, langen Nadeln mit unscharfem Schmelzpunkt, während er aus verdünnten Lösungen in derben, glasglänzenden Krystallen vom Schmp. 167° herauskommt.

Quantitative Oxydationsversuche mit Caryophyllen zeigten, daß etwa 31 % $C_{14}H_{22}O_4$ und 11 % der daraus sekundär entstehenden Säure $C_{14}H_{20}O_5$, Schmp. 171°, entstehen, so daß also mindestens 42 % des Caryophyllens, das diese Abbauprodukte gibt, in dem verwendeten Caryophyllen enthalten waren.

Trennung der Säuren $C_{14}H_{22}O_5$.

Der durch Autoxydation entstandene Sirup wurde in Äther gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von Bicarbonat geschüttelt. Die Bicarbonatlösung wurde durch mehrmaliges Schütteln mit Äther von neutralen Bestand-

teilen befreit, dann angesäuert und ausgeäthert. Beim Absieden des Äthers beginnen sich bald die in Äther schwerlöslichen Krystalle der Säure mit dem Schmp. 201—202° auszuscheiden. Man läßt den Äther nicht ganz eindampfen und filtriert nach einigem Stehen die ausgeschiedene Säure ab. Aus der eingedampften Mutterlauge scheidet sich nach längerem Stehen die Säure mit dem Schmp. 152° ab. Die Säure Schmp. 201—202° wird am besten aus Essigester, die Säure Schmp. 152° aus Aceton umkrystallisiert. Die nach dem Schütteln mit Bicarbonat zurückbleibenden neutralen Bestandteile bilden einen dicken Sirup, der, wie oben erwähnt, sich nicht weiter reinigen ließ, und im übrigen dem nachstehend beschriebenen, durch Schwefelsäure aus $C_{14}H_{22}O_4$ erhaltenen Produkt sehr ähnelt.

Umlagerung von $C_{14}H_{22}O_4$ durch Schwefelsäure.

Man löst 50 g krystallisiertes $C_{14}H_{22}O_4$ in ca. 750 ccm Äther, versetzt mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und läßt die Lösung unter häufigem Umschütteln ungefähr 3 Stunden stehen. Dann filtriert man durch ein trocknes Faltenfilter von etwa ungelöst gebliebener Schwefelsäure ab und siedet den Äther ab. Nach dem Absieden des Äthers bleibt ein Öl zurück, das sich unter starker Selbsterwärmung allmählich grün, mit roter Fluorescenz im auffallenden Lichte, färbt, wobei es ein farbloses Gas mit schwachem Geruch nach Ozon, also wahrscheinlich Sauerstoff, entwickelt. Wasser wird bei der Reaktion nicht abgespalten[1]). Das Öl ließ sich bisher nicht zur Krystallisation bringen, wird von kochender Kalilauge nicht gelöst; auch gelang es bisher nicht, durch Kochen mit freiem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung ein krystallisiertes Oxim daraus zu erhalten.

Oxydation des Umlagerungsproduktes.

Man löst das so erhaltene Öl in etwas Chloroform, emulgiert durch Turbinieren mit 100 ccm Wasser und versetzt bei Zimmertemperatur unter gutem Rühren auf einmal mit 1200 ccm 5-prozentiger Permanganatlösung. Die Oxydation ist in ungefähr einer halben Stunde unter Selbsterwärmung der Lösung beendigt. Hierbei entstehen 5 g der Säure Schmp. 201—202° und 40 g der Säure Schmp. 152°, die in der oben beschriebenen Weise getrennt werden.

Einbasische Säure $C_{14}H_{22}O_5$, Schmp. 201—202°.

Die Säure ist ziemlich schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Bei lang andauerndem Kochen mit Wasser löst sie sich allmählich und krystallisiert beim Erkalten nicht wieder aus. Aus Essigester krystallisiert sie in langen, sehr voluminösen, weißen Nadeln.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 1064 [1909].

0.1215 g Sbst.: 0.2794 g CO_2, 0.0896 g H_2O.

$C_{14}H_{22}O_5$. Ber. C 62.22, H 8.15.
Gef. » 62.73, » 8.25.

Titration: 0.3593 g Sbst. verbrauchten 12.7 ccm $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge. Ber. 13.3 ccm für eine einbasische Säure $C_{14}H_{22}O_5$.

Löst man die Säure in heißem Wasser und versetzt mit ungefähr 5 % Schwefelsäure, so krystallisieren beim Erkalten lange, weiße Nadeln, die aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 102—103° besitzen.

0.1245 g Sbst.: 0.3032 g CO_2, 0.0894 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_4$. Ber. C 66.67, H 7.94.
Gef. » 66.43, » 8.04.

Titration: 0.3907 g Sbst. verbrauchten 15.3 ccm $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge. Ber. 15.5 ccm für eine einbasische Säure $C_{14}H_{20}O_4$.

Die Säure löst sich in der Kälte in Bicarbonat auf.

Einbasische Säure $C_{14}H_{22}O_5$, Schmp. 152°.

Die Säure ist ziemlich schwer löslich in Äther und Wasser. Aus Aceton krystallisiert sie langsam in wasserhellen, dicken, harten Krusten. Sie spaltet beim Schmelzen Wasser ab, und geht dabei in die Säure $C_{14}H_{20}O_4$, Schmp. 106°, über.

0.1907 g Sbst.: 0.4335 g CO_2, 0.144 g H_2O. — 0.1649 g Sbst.: 0.3799 g CO_2, 0.1244 g H_2O.

$C_{14}H_{22}O_5$. Ber. C 62.22, H 8.15.
Gef. » 62.01, 62.84, » 8.45, 8.44.

Titration: 0.3490 g Sbst. verbrauchten 11.1 ccm $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge. Ber. 12.9 ccm. — 0.5029 g Sbst. verbrauchten 16.4 ccm $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge. Ber. 18.6 ccm für eine einbasische Säure $C_{14}H_{22}O_5$.

Die aus $C_{14}H_{22}O_5$ durch Überschmelzen oder Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Säure $C_{14}H_{20}O_4$ schmilzt, aus Wasser oder Benzin umkrystallisiert, bei 106° und siedet unter 18 mm Druck bei 220°. Mit der Säure $C_{14}H_{20}O_4$, Schmp. 102—103°, zusammengeschmolzen, ergab sich der Schmp. 74—78°.

0.1477 g Sbst.: 0.3626 g CO_2, 0.1062 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_4$. Ber. C 66.67, H 7.94.
Gef. » 66.97, » 8.05.

Titration: 0.2038 g Sbst. verbrauchten 8.0 ccm $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge. Ber. 8.1 ccm für eine einbasische Säure $C_{14}H_{20}O_4$.

Zweibasische Säure $C_{14}H_{20}O_5$, Schmp. 225°.

Man löst 5 g feingepulverte Säure $C_{14}H_{22}O_5$, Schmp. 201—202°, in 10 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.480 und läßt die Lösung

12 Stunden unter Kühlung mit Wasser stehen. Es hat sich nach dieser Zeit ein Öl ausgeschieden, das bei gelindem Erwärmen wieder in Lösung geht. Man erwärmt auf dem Dampfbade langsam bis 50°, hält diese Temperatur unter häufigem Schütteln solange ein, bis die Hauptmenge der nitrosen Gase entwichen ist und versetzt mit heißem Wasser. Beim Abkühlen scheidet sich die Säure $C_{14}H_{20}O_5$ aus. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet sie harte, glänzende Krystalle mit dem Schmp. 225°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.1708 g Sbst.: 0.3915 g CO_2, 0.1135 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_5$. Ber. C 62.69, H 7.46.
Gef. » 62.52, » 7.44.

Titration: 0.3452 g Sbst. verbrauchten 25.65 ccm $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge. Ber. 25.7 ccm für eine zweibasische Säure $C_{14}H_{20}O_5$.

Zweibasische Säure $C_{14}H_{20}O_5$, Schmp. 182°.

Die in derselben Weise, wie oben beschrieben, aus der Säure $C_{14}H_{22}O_5$, Schmp. 152°, durch Salpetersäure erhaltene Säure $C_{14}H_{20}O_5$ wird am besten gereinigt, indem man die mit Wasser versetzte Oxydationsflüssigkeit ausäthert, den Äther absiedet und das zurückbleibende Öl in etwas Chloroform löst. Die Säure krystallisiert dann nach einiger Zeit in derben Krystallkrusten aus. Aus Wasser, in welchem sie etwas leichter löslich ist, als die Säure $C_{14}H_{20}O_5$, Schmp. 225°, krystallisiert sie in konzentrisch gruppierten weißen, weichen Nadeln mit dem Schmp. 182°. Die Ausbeute ist ebenfalls nahezu quantitativ.

0.1271 g Sbst.: 0.2914 g CO_2, 0.0825 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_5$. Ber. C 62.69, H 7.46.
Gef. » 62.54, » 7.26.

Titration: 0.5616 g Sbst. verbrauchten 41.9 ccm $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge. Ber. 41.9 ccm für eine zweibasische Säure $C_{14}H_{20}O_5$.

Holzminden, 5. Mai 1910. Laboratorium von Haarmann und Reimer.

237. Heinrich Biltz: Harnsäure-glykole.

[Bearbeitet in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. P. Krebs.]

(Eingegangen am 6. Mai 1910.)

Harnsäure wird bekanntlich in saurer Lösung leicht zu Alloxan oxydiert. Ebenso verhält sich eine Reihe substituierter Harnsäuren. Auffälligerweise gibt die 7.9-Dimethyl-harnsäure aber bei gleicher Behandlung kein Alloxan, sondern geht in ein eigenartiges Oxydationsprodukt über, das sich von ihr durch ein Mehr an $O + H_2O$ unterscheidet. E. Fischer[1]), der dies Verhalten fand, nannte den neuen Stoff »Oxy-7.9-dimethyl-harnsäure«. Beim Erwärmen mit Bariumhydroxydlösung spaltet sich die Oxy-7.9-dimethylharnsäure leicht, wobei Mesoxalsäure und Dimethyl-harnstoff als Spaltungsstücke gefaßt wurden; Oxydation mit Chromsäure gab Dimethylparabansäure. Eine Konstitutionsformel wurde aus diesem Verhalten nicht abgeleitet. Auch bei Anlaß seines zusammenfassenden Vortrages über die Puringruppe[2]) verzeichnete E. Fischer den Stoff als einen, dessen Struktur noch aufzuklären bleibt.

Ebenso wie die 7.9-Dimethylharnsäure verhält sich die 3.7-Dimethyl-harnsäure bezw. das Theobromin. Sein Oxydationsprodukt, die »Oxy-3.7-dimethylharnsäure«, wurde im E. Fischerschen Laboratorium eingehend von H. Clemm[3]) untersucht.

Zu einer erneuten Untersuchung dieser Oxydimethylharnsäuren führten mich meine Arbeiten in der Glyoxalonreihe. Sie hatten gezeigt, daß 4.5-Diphenyl-glyoxalon und seine Substitutionsprodukte unter geeigneten Bedingungen leicht zu Diphenyl-glyoxalon-4.5-glykolen oxydiert werden können:

$$\begin{matrix} C_6H_5.\underset{\cdot\cdot}{C}-NH \\ C_6H_5.C-NH \end{matrix}\!\!>CO \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.\underset{\cdot}{C}(OH).NH \\ C_6H_5.C(OH).NH \end{matrix}\!\!>CO.$$

Beständiger als das sich schon beim Erwärmen mit Alkohol leicht spaltende Diphenylglyoxalonglykol ist das an einem der beiden Stickstoffatome methylierte Glykol[4]); und noch beständiger das an beiden Stickstoffatomen methylierte Diphenyl-1.3-dimethylglyoxalon-glykol[5]), das sich weder beim Kochen mit Alkohol, noch mit Eisessig, noch

[1]) E. Fischer, diese Berichte **17**, 1780 [1884].

[2]) E. Fischer, diese Berichte **32**, 495 [1899].

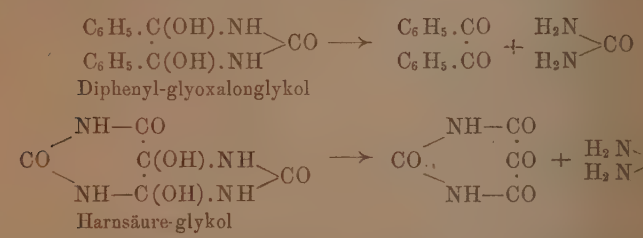
[3]) H. Clemm, diese Berichte **31**, 1450 [1898].

[4]) H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 201 [1909].

[5]) H. Biltz, diese Berichte **41**, 171 [1908]; Ann. d. Chem. **368**, 207 [1909].

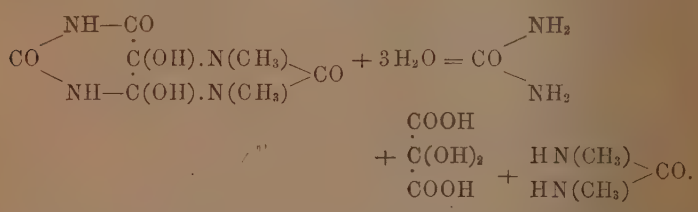
mit salpetersäurehaltigem oder chlorwasserstoffhaltigem Alkohol verändert.

Da somit Glyoxalone imstande sind, bei Oxydation an ihrer Doppelbindung zwei Hydroxyle aufzunehmen, lag die Vermutung nahe, daß auch die Oxydimethylharnsäuren entsprechende Glykole seien. In der Tat gehört die Doppelbindung der 7.9-Dimethylharnsäure dem Glyoxalonringe an und entspricht — auch im Charakter der benachbarten Substituenten — vollkommen der Doppelbindung der Diphenylglyoxalone. Bei Annahme der Glykol-Formel und unter Berücksichtigung der bei den Diphenylglyoxalonen gemachten Erfahrungen erklärt sich die Beständigkeit der Oxy-7.9-dimethylharnsäure, die zu ihrer Entdeckung geführt hat, vollkommen aus den Methylen im Glyoxalonringe. Wenn sie fehlen, wie in der Harnsäure selbst, ist das entsprechende Glykol wenig beständig und spaltet sich leicht in Alloxan und Harnstoff, ebenso wie Diphenylglyoxalonglykol in Benzil und Harnstoff übergeht:



Ein solches Harnsäureglykol nahmen neuerdings E. E. Sundwik und R. Berend[1]) als erstes Oxydationsprodukt der Harnsäure an und versuchten, von ihm aus die Allantoin-Bildung zu erklären. Für seine Annahme fehlte bis jetzt jede experimentelle Begründung.

Die Auffassung der Oxy-7.9-dimethylharnsäure als 7.9-Dimethylharnsäureglykol steht im besten Einklange mit ihrem chemischen Verhalten. Die schon oben erwähnte hydrolytische Spaltung verläuft zweifelsohne nach folgender Gleichung:



[1]) E. E. Sundwik, Ztschr. f. physiol. Chem. **41**, 343 [1904]; R. Berend, Ann. d. Chem. **333**, 141 [1904].

Da hierbei Mesoxalsäure entsteht, mußte die Oxydation bei der Bildung der Oxy-7.9-dimethylharnsäure an den Kohlenstoffatomen 4 und 5 eingegriffen und sie um je eine Valenzstufe oxydiert haben. Bei Oxydation der Oxy-7.9-dimethylharnsäure mittels Chromsäure wird offenbar der linke Teil der Formel wegoxydiert und der rechte in Gestalt des sehr beständigen Cholestrophans, $\begin{matrix} OC.N(CH_3) \\ OC.N(CH_3) \end{matrix}\!>\!CO$, erhalten.

Meine Untersuchungen in der Diphenylglyoxalon-Reihe haben aber nicht nur ein Beispiel gegeben, nach dessen Analogie die Oxydimethylharnsäuren als Glykole aufzufassen sind, sondern sie haben auch den Weg für eine experimentelle Prüfung dieser Frage gewiesen. Wenn die Oxy-7.9-dimethylharnsäure nämlich obiger Formel entsprechend als 7.9-Dimethylharnsäure-4.5-glykol aufzufassen ist, mußte sie sich aus Alloxan und *symm.* Dimethyl-harnstoff synthetisch gewinnen lassen; also ganz analog wie Diphenyl-1.3-dimethylglyoxalonglykol[1]) glatt aus Benzil und *symm.* Dimethylharnstoff entsteht oder wie sich Diphenyl-1.3-diäthylglyoxalonglykol[2]) aus Benzil und symm. Diäthylharnstoff bildet.

Der Versuch entsprach der Erwartung. Aus Alloxan und Dimethylharnstoff konnte auf verschiedene Weise ein Stoff erhalten werden, der mit E. Fischers Oxy-7.9-dimethylharnsäure identisch war.

Diese Synthese klärte den interessanten Stoff aber nicht nur auf, sondern machte ihn zugleich auch leicht zugänglich. Dadurch wurde es uns möglich, den Abbau eingehend zu studieren; schon jetzt kann bemerkt werden, daß er mit der von mir aufgestellten Glykol-Formel im besten Einklange steht.

Außer der eben besprochenen Synthese des 7.9-Dimethylharnsäure-4.5-glykols ist im Folgenden über die Synthese des entsprechenden 7.9-Diäthyl-harnsäureglykols berichtet und ferner über ein Monomethyl- und ein Monoäthyl-harnsäureglykol, welche beide letzteren aber noch nicht näher untersucht sind, so daß zur Zeit noch nicht sicher feststeht, ob in ihnen das Alkyl sich in Stellung 7 oder 9 befindet. Bestimmte Beobachtungen, über welche in anderem Zusammenhange baldigst berichtet werden wird, sprechen für Stellung 7. Auch mit Dimethylalloxan und Monomethylalloxan reagieren Harnstoffe in analoger Weise, doch treten dabei gewisse Komplikationen auf, über die später berichtet werden soll. Behufs Gewinnung von Harnsäureglykol selbst sind bisher nur einige Tastversuche gemacht worden, die nicht zum Ziele führten. Wenn erst genug Erfahrungen

[1]) H. Biltz, diese Berichte **41**, 170, 1392 [1908].

[2]) H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 238 [1909].

n der Reihe der alkylierten Harnsäureglykole gesammelt sind, sollen eingehende Versuche zur Gewinnung dieses sehr interessanten, aber voraussichtlich unbeständigen Stoffes gemacht werden. Möglich ist, daß er schon in Mulders[1]) »Alluransäure« vorliegt.

7.9-Dimethyl-harnsäureglykol.

Benzil und substituierte Benzile werden mit Dimethylharnstoff am bequemsten durch Kochen der mit Alkalimetallhydroxyd versetzten alkoholischen Lösung zu Glyoxalonglykolen zusammengelagert. Dieser Weg konnte für die Vereinigung von Alloxan mit Dimethylharnstoff nicht gewählt werden, weil das erwartete Harnsäureglykol gegen Lauge sicher nicht beständig ist. Deshalb wurde versucht, sie durch Zusammenschmelzen[2]) zu vereinen. Durch einige Versuche gelang es, die dabei einzuhaltenden Bedingungen zu finden. Später wurde die Reaktion auch in Lösung durchgeführt; dabei erwiesen sich Eisessig und schließlich auch Wasser als geeignete Lösungsmittel.

1. Durch Schmelzen. Ein fein gepulvertes Gemisch von 1 g krystallwasserhaltigem Alloxan und 0.55 g (ber. 0.41 für 1 Mol.) symmetrischem Dimethylharnstoff wurden im Probierglase über freier Flamme schnell bis eben zum Schmelzen und zur Dampfentwicklung und dann unter ständigem Umschütteln vorsichtig weiter erhitzt, bis alle festen Teilchen eben verschwunden waren, was etwa eine Minute beanspruchte. Längeres Erhitzen muß vermieden werden; Versuche, bei denen dreiviertel Stunden im Wasserbade auf annähernd 100° oder im Ölbade auf 120—150° erhitzt wurde, führten nicht zum Ziele. Die dunkelrote Schmelze wurde noch warm mit einigen Tropfen Wasser gemischt und durch Zugabe eines Tropfens konzentrierter Salpetersäure entfärbt. Beim Abkühlen erstarrte die Lösung zu einem dicken Brei von Kryställchen, die nach einigen Stunden abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurden. Zehn solcher Versuche gaben 10.3 g Rohprodukt (ber. 10.75 g).

2. In Eisessiglösung. In eine auf 70—80° erwärmte Lösung von 6 g symmetrischem Dimethylharnstoff in 16 g wasserfreier Essigsäure wurden nach und nach unter Umschütteln 10 g feingepulvertes, im Vakuumexiccator entwässertes Alloxan (»Alloxan-monohydrat«) eingetragen. Das Alloxan ging dabei fast ganz in Lösung; der Rest wurde durch vorsichtiges Erwärmen auf 80° gelöst. Dabei erwies es sich nötig, vorsichtig und unter lebhaftem Umschütteln zu erwärmen, damit die am Boden liegenden Alloxan-Teilchen nicht überhitzt werden, weil sich sonst ein intensiv roter Stoff bildet. Eine geringe Rötung

---

[1]) E. Mulder, diese Berichte **6**, 1012 [1873].

[2]) H. Biltz, diese Berichte **41**, 170 [1908].

der Lösung schadet nicht. Beim Abkühlen kamen reichlich Krystalle, deren Menge sich auf Zugabe von Äther noch vermehrte. Nach mehreren Stunden wurde der dicke Krystallbrei abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die Ausbeute war fast quantitativ. Nach diesem Verfahren wurden in häufiger Wiederholung beträchtliche Mengen 7.9-Dimethyl-harnsäureglykol dargestellt.

3. *In wäßriger Lösung.* In verdünnter wäßriger Lösung vereinigten sich Alloxan und Dimethylharnstoff gar nicht oder nur langsam und unvollkommen. Dagegen gelingt die Synthese leicht, wenn nur sehr wenig Wasser genommen wird. Ein fein verriebenes Gemisch von 8 g Alloxan-monohydrat ($^1/_{20}$ Mol.) und 4.5 g symmetrischem Dimethylharnstoff (4.4 g = $^1/_{20}$ Mol.) löste sich beim Übergießen mit 4 ccm kochendem Wasser und Umschwenken fast völlig. Am nächsten Tage war die dickölige Lösung zu einer derben Krystallmasse erstarrt, die nun zerdrückt, abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Ausbeute 9 g. Die Mutterlauge gab durch Eindampfen im Vakuumexsiccator, Verreiben mit Wasser und Absaugen noch 0.5 g. Gesamtausbeute: 9.5 g (ber. 11.5 g).

Alle drei Methoden sind zur Darstellung geeignet. Zur Gewinnung größerer Quantitäten sind die beiden letzteren vorzuziehen. Wenn auf Bequemlichkeit und Sicherheit größerer Wert gelegt wird als auf Ausbeute, ist das letzte Verfahren zu empfehlen, das direkt immerhin 80% der zu erwartenden Ausbeute gibt.

7.9-Dimethyl-harnsäureglykol löst sich leicht in warmem Wasser (Löslichkeit[1]) etwa 11 bei 60°), in kochendem Alkohol (Löslichkeit etwa 4.6), Methylalkohol und Eisessig, weniger in Aceton und kaum in Benzol, Äther und Ligroin. In Eisessiglösung geht das Glykol bei längerem Erwärmen leicht in ein Isomeres über, das demnächst beschrieben werden wird. Man krystallisiert es, wie schon E. Fischer feststellte, am besten aus Wasser von 60°, von dem man 13 Gewichtsteile nimmt, um, und kühlt das Filtrat schnell ab. Dabei scheiden sich 75—80% des gelösten Rohprodukts rein aus; ein weiterer Teil von 10—15% krystallisiert beim Einengen des Filtrates im Vakuumexsiccator aus, während der Rest in leichterlösliche Umsetzungsprodukte,

---

[1]) Unter »Löslichkeit« ist die in 100 g Lösungsmittel gelöste Masse des Stoffes in Gramm angegeben. Es handelt sich dabei nicht um exakte Messungen, sondern um ungefähre Werte, die bei Gelegenheit des Umkrystallisierens ermittelt wurden und für diesen und ähnliche Zwecke brauchbar erscheinen. Wenn nichts anderes angegeben ist, ist die Löslichkeit bei Siedetemperatur bestimmt.

deren Menge bei höherer Wassertemperatur oder längerer Erhitzungsdauer zunimmt, übergegangen ist. Man erhält glassprödе, farblose, große, wohl ausgebildete, dicke Primen mit flacher, dachförmiger Endigung. Auch aus Alkohol läßt sich der Stoff bequem und ohne Zersetzung zu erfahren umkrystallisieren.

Eine krystallographisch-optische Untersuchung der Krystalle, die ich den Assistenten am hiesigen mineralogischen Institute, HHrn. H. Werner und R. Kolb verdanke, ergab Folgendes:

7.9-Dimethyl-harnsäureglykol. Krystallsystem triklin. Beobachtete Flächen: Basis (001), vorderes Pinakoid (100), seitliches Pinakoid (010). Habitus tafelförmig nach dem seitlichen Pinakoid (010). Die Winkelmessung mit dem Reflexionsgoniometer ergab als innere Winkel:

(001) : (100)	97° 55′
(001) : (010)	96° 44′
(100) . (010)	98° 52′.

Die Messung der ebenen Winkel unter dem Mikroskope ergab:

Achse b : a	96°	Ber.	95° 38′
c : a	98°		97° 0.2′
a : b	99°		98° 4′.

Vorzügliche Spaltbarkeit nach der Basis, mäßige nach (100). Wasser ruft Ätzfiguren hervor: auf (010) Figuren mit Umrandung parallel den Kanten der Fläche. Auf (001) dreieckige Ätzfiguren. Auf (100) schuppige Korrosionserscheinungen.

Auslöschungsrichtung auf (001) im Winkel	98° 4′	zur Kante	(001) (100)	=	31° 4′
(100) » »	95° 38′	» »	(100) (010)	=	11°
(010) » »	97° 0.2′	» »	(100) (010)	=	19°.

Optisch nagativ.

0.1280 g Sbst.: 0.1706 g CO_2, 0.0502 g H_2O.

$C_7H_{10}O_5N_4$. Ber. C 36.5, H 4.4.
Gef. » 36.4, » 4.4.

Die Präparate schmolzen am abgekürzten Thermometer (»K. Th.«) bei 177—178°; dabei trat Zersetzung auf, und die Masse begann, sich rötlich zu färben. Einige Grade vorher war leichtes Sintern zu beobachten. In Übereinstimmung damit schmolz E. Fischers[1]) Präparat am gewöhnlichen Thermometer bei 173—174° und zersetzte sich bei höherer Temperatur vollständig. An der Identität seines und meines Präparates ist nicht zu zweifeln.

Monomethyl-harnsäureglykol.

Monomethyl-harnsäureglykol konnte aus Alloxan und Monomethylharnstoff durch Zusammenschmelzen in der eben beschriebenen Weise erhalten werden. 2 g krystallwasserhaltiges Alloxan und 0.85 g Monomethylharnstoff

[1]) E. Fischer, diese Berichte **17**, 1781 [1884].

gaben eine tiefrote, leicht erstarrende Schmelze, die noch warm mit 7 ccm Wasser und 7 Tropfen konzentrierter Salpetersäure aufgenommen wurde. Am nächsten Tage wurde die meist rötliche Krystallmasse abgesaugt, mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Ausbeute 1.1 g (ber. 2.0 g).

Bequemer und ergiebiger verläuft die Umsetzung in wäßriger Lösung. 3.2 g Alloxan-monohydrat ($^1/_{50}$ Mol.) und 1.6 g Monomethylharnstoff (1.5 g = $^1/_{50}$ Mol.) wurden mit 10 ccm kochendem Wasser übergossen. Die beim Umschütteln bald entstehende Lösung wurde sofort auf Zimmertemperatur abgekühlt. Am nächsten Morgen wurden durch Filtrieren je 3.3 g Rohprodukt und durch Eindunsten des Filtrates im Vakuumexsiccator, Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser und Filtrieren weitere 0.4 g gewonnen. Ausbeute 3.7 g (ber. 4.3 g). Das Rohprodukt war fast rein.

Die Präparate werden am besten aus Wasser umkrystallisiert. Man verwendet die zwanzigfache Gewichtsmenge kochenden Wassers, filtriert sofort und kühlt das Filtrat mit Eis schnell ab. So wurden aus 3.7 g Rohprodukt 3.0 g Reinprodukt und durch Verarbeitung der Mutterlauge in der eben beschriebenen Weise weitere 0.3 g gewonnen. Schräg oder dachförmig abgeschnittene, flache Prismen oder Blättchen, die vielfach zu Büscheln vereinigt waren.

0.1337 g Sbst.: 0.1650 g CO_2, 0.0463 g H_2O. — 0.1630 g Sbst.: 36.3 ccm N (19°, 763.5 mm).

$C_6H_8O_5N_4$. Ber. C 33.3, H 3.7, N 26.0.
Gef. » 33.7, » 3.9, » 25.7.

Monomethyl-harnsäureglykol schmilzt am kurzen Thermometer bei 208—209° unter lebhafter Zersetzung zu einer gelben Schmelze. Seine Löslichkeit ist geringer als die des eben beschriebenen 7.9-Dimethylharnsäureglykols; in kochendem Wasser beträgt sie etwa 5; in Alkohol und den übrigen üblichen Lösungsmitteln ist sie äußerst gering. In wäßriger Lösung geht der Stoff in der Wärme bald in leicht lösliche Zersetzungsprodukte über, von deren Untersuchung vor der Hand abgesehen wurde. Mit Natronlauge entwickelte er Ammoniak.

7.9-Diäthyl-harnsäureglykol.

Ein fein verriebenes Gemisch von 16 g Alloxan-monohydrat ($^1/_{10}$ Mol.) und 12 g symmetrischem Diäthylharnstoff (11.6 g = $^1/_{10}$ Mol.) löste sich auf Zugabe von 15 g Wasser von 70—80° fast völlig. Am nächsten Tage war ein dicker Krystallbrei entstanden, der abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurde So wurden etwa 85 % der theoretischen Ausbeute erhalten. Das Filtrat gab beim Eindampfen im Vakuumexsiccator den Rest. Gesamtausbeute 25.5 g, d. h. 95—98 %. Das so erhaltene Präparat war fast rein. Diese Vorschrift ist besonders zu empfehlen; nach ihr wurden in oftmaliger Wiederholung größere Massen des Glykols hergestellt.

Derselbe Stoff wurde auch durch Zusammenschmelzen erhalten. In der beim 7.9-Dimethyl-harnsäureglykol beschriebenen Weise wurden aus 1.4 g Alloxan-monohydrat und 1 g symmetrischem Diäthylharnstoff 1.7—1.8 g Glykol, d. h. etwa 80 % der berechneten Ausbeute gewonnen.

Auch in Eisessiglösung bildete sich das Glykol. 1.4 g Alloxan-monohydrat und 1 g symmetrischer Diäthylharnstoff wurden bei Zimmertemperatur in Eisessig gelöst, und die Lösung im Vakuumexsiccator eingedunstet. Es entstanden 1.4 g Glykol (statt 2.2 g), d. h. 64 % Ausbeute.

Das Glykol löste sich sehr reichlich in Aceton und in Wasser (Löslichkeit bei 70—80° etwa 13), etwas weniger in Äthyl- und Methylalkohol, Äther und Essigester, wenig in Chloroform und fast gar nicht in Benzol und Ligroin. Zum Krystallisieren eignet sich als Lösungsmittel besonders Essigester oder Wasser; doch ist im letzteren Falle längeres Erwärmen der Lösung zu vermeiden.

Über die Krystallform stellte Hr. Prof. A. Johnsen Folgendes fest:

7.9-Diäthyl-harnsäureglykol. Krystallsystem monoklin. Flächen (110), (100), (001), ($\bar{1}$11); etwas gestreckt parallel c. Optische Achsenebene parallel (010). Spaltbar nach (100).

Der Schmelzpunkt ist nicht scharf; bei einmal umkrystallisierten Präparaten fanden wir ihn zwischen 105° und 114°. Präparate, die mehrfach aus Essigester umkrystallisiert waren, begannen bei 105° zu sintern, schmolzen bei 112—114° zu trüber Flüssigkeit, die sich gegen 120° aufklärte, wobei gleichzeitig Bläschenbildung begann. Krystallisation aus Wasser gab Präparate, die ein wenig niedriger, und zwar sofort zu klarer Schmelze schmolzen; vielleicht war etwas Mutterlauge in diesen Krystallen eingeschlossen geblieben.

Beim Erwärmen im Wasserdampf-Trockenschranke zersetzte sich der Stoff langsam und schmolz zu einem dicken, farblosen Öle, das beim Erkalten glasig erstarrte.

0.1380 g Sbst.: 0.2111 g CO_2, 0.0674 g H_2O. — 0.1303 g Sbst.: 24.7 ccm N (18°, 758 mm).

$C_9H_{14}O_5N_4$. Ber. C 41.8, H 5.5, N 21.7.
Gef. » 41.7, » 5.5, » 21.8.

Monoäthyl-harnsäureglykol.

Ein fein verriebenes Gemisch von 10 g Alloxan-monohydrat und 5.5 g Äthylharnstoff wurde in 30 g warmem Wasser gelöst. Am nächsten Tage wurde der inzwischen entstandene Krystallbrei abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Durch Einengen des Filtrates im Vakuumexsiccator konnte noch ein kleiner Teil des Glykols gewonnen werden. Gesamtausbeute 13.0 g (statt 14.4 g), d. h. 90 %.

Monoäthyl-harnsäureglykol löst sich in kochendem Wasser mit der Löslichkeit etwa 4; in Äthyl- und Methylalkohol löst es sich erheblich weniger und kaum in den übrigen üblichen Lösungsmitteln. Es

läßt sich bequem und fast ohne Verlust aus warmem Wasser umkrystallisieren; doch ist längeres Erwärmen der Lösung zu vermeiden. Es kommen schöne Büschel konzentrisch angeordneter, glänzender, farbloser Krystallblättchen.

Im Schmelzpunktsröhrchen zeigt sich bei 198° (K. Th.) beginnendes Schäumen; bei 200° findet lebhaftes Aufschäumen, Zersetzung und schließlich Schmelzen statt.

0.1562 g Sbst.: 0.2085 g CO_2, 0.0631 g H_2O. — 0.1119 g Sbst.: 24.45 ccm N (21°, 749 mm).

$C_7H_{10}O_5N_4$. Ber. C 36.5, H 4.4, N 24.4.
Gef. » 36.4, » 4.5, » 24.5.

Das eben beschriebene Mono- und Diäthyl-harnsäureglykol wurde in Gemeinschaft mit Hrn. E. Topp dargestellt. Von ihm ist inzwischen der Abbau des 7.9-Diäthyl-harnsäureglykols experimentell durchgeführt worden, worüber später berichtet werden wird; der Abbau des 7.9-Dimethyl-harnsäureglykols wird im folgenden Berichte-Hefte beschrieben werden. Die weitere Bearbeitung des erschlossenen Gebietes ist teils im Gange, teils geplant.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

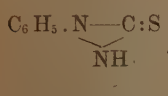
---

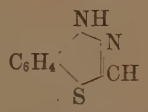
238. E. Besthorn: Über Derivate des Benzthiazols.

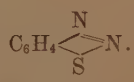
[Mitteil. a. d. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 18. Mai 1910.)

Dem Phenyl-sulfocarbizin von E. Fischer und E. Besthorn[1]) kommt weder die von diesen beiden Autoren aufgestellte Formel I, noch die später von Harries und Löwenstein[2]) verteidigte Formel II zu, sondern es ist — wie Hugershoff[3]) gefunden hat — identisch mit dem Amido-benzthiazol von A. W. Hofmann[4]) Formel III.

I. 

, II. 

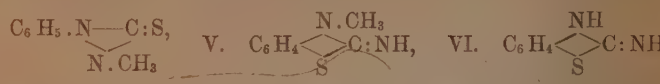
, III. 

Das Methyl-phenyl-sulfocarbizin, das Fischer und Besthorn[5]) durch Methylieren des Phenylsulfocarbizins mit Jodmethyl

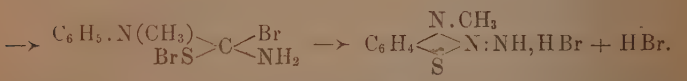
---

[1]) Ann. d. Chem. **212**, 316. [2]) Diese Berichte **27**, 861 [1894].
[3]) Diese Berichte **36**, 3134 [1903].
[4]) Diese Berichte **12**, 1129 [1879]; ibid. **13**, 11 [1880]. [5]) loc. cit.

erhalten haben, und dem sie die Formel IV zuerteilten, ist nach Hugershoff ein *N*-Methyl-imido-benzthiazolin (Nomenklatur nach Hantzsch), Formel V, und leitet sich von der tautomeren Form des Amido-benzthiazols, Formel VI, ab.

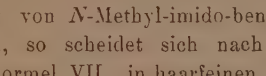


Es wird dies durch die Synthese von Hugershoff bewiesen, nach welcher das *N*-Methyl-imido-benzthiazolin (Methylphenyl-sulfocarbizin) aus dem *asymm.* Methyl-phenyl-sulfoharnstoff und Brom entsteht:



Da der *asymm.* Methyl-phenyl-sulfoharnstoff aus Monomethylanilin erhalten wird, so muß sich das Methyl an dem mit dem Benzolkern verbundenen Stickstoff (Formel V) befinden.

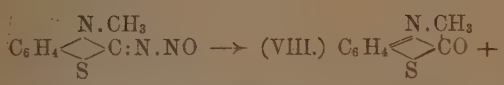
E. Fischer und Besthorn haben angegeben, daß das Methylphenyl-sulfocarbizin kein Nitrosoderivat[1]) bilde und haben darin ein wichtiges Argument für ihre Carbizinformel (IV) gesehen, in der ja kein vertretbares Wasserstoffatom mehr enthalten ist. Ist aber — wie Hugershoff annimmt — das Methyl-phenyl-sulfocarbizin ein *N*-Methyl-imido-benzthiazolin, Formel V, so enthält es eine Imidogruppe, welche mit salpetriger Säure reagieren sollte. Dies ist nun aber auch — wie ich jetzt gefunden habe — tatsächlich der Fall. Denn läßt man auf eine Lösung von *N*-Methyl-imido-benzthiazolin in Eisessig Nitritlösung einwirken, so scheidet sich nach kurzer Zeit die Nitrosoverbindung, Formel VII, in haarfeinen, gelblichen Nädelchen aus, welche sich bei längerem Stehen in derbe, rot gefärbte Krystalle verwandeln.



Das μ-Nitroso-*N*-methyl-imido-benzthiazolin zeigt alle charakteristischen Reaktionen einer Nitrosoverbindung. Es gibt die Liebermannsche Reaktion in ausgezeichneter Weise; mit konzentrierter Salz-

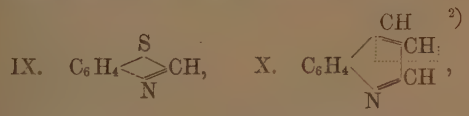
[1]) Es wurde damals die Nitrosierung nur in wäßriger, salzsaurer Lösung versucht, wobei sich die Verbindung nicht so leicht bildet, als wie in Eisessiglösung.

säure entwickelt es salpetrige Säure und mit Zinkstaub und Essigsäure läßt es sich zu einem Hydrazinderivat reduzieren. Andererseits zeigt der Nitrosokörper aber auch Eigenschaften, welche an die Diazoverbindungen erinnern, so verpufft er beim Erhitzen auf dem Platinblech. Wird seine Lösung in Xylol zum Sieden erhitzt, so findet eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung statt, nach deren Beendigung die anfangs rot gefärbte Lösung farblos wird. Der Vorgang, der hierbei statthat, läßt sich durch folgendes Schema ausdrücken:

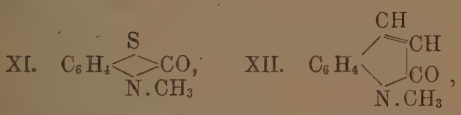


Der Sauerstoff der Nitrosogruppe begibt sich an den Kohlenstoff, während die beiden Stickstoffatome entweichen. Ein quantitativ ausgeführter Versuch bestätigte auch vollkommen die durch diese Gleichung ausgedrückte Zersetzung. Außer der Ketoverbindung, welche quantitativ entsteht, und Stickstoff hatte sich nichts gebildet. Eine eigentümliche Farbreaktion ist noch zu erwähnen, welche die Benzylidenverbindung des bei der Reduktion des Nitrosokörpers entstehenden Hydrazons mit Eisenchlorid gibt. Mit der Aufklärung des hierbei entstehenden, schönen, blauen Farbstoffs bin ich zurzeit beschäftigt.

Vergleicht man das Benzthiazol (IX) —, wie dies schon A. W. Hofmann[1]) getan hat — mit dem Chinolin (X),



so ist der neue Ketokörper (XI) das Analogon des *N*-Methyl-*α*-chinolons (XII):



und man könnte ihn mit Rücksicht darauf *N*-Methyl-benzthiazolon benennen. Seine Eigenschaften stimmen auch mit einer solchen amidartigen Konstitution gut überein. Einmal spricht hierfür der neutrale Charakter (nur mit konzentrierten Mineralsäuren findet Salzbil-

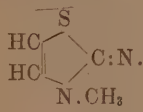
---

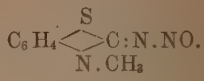
[1]) Diese Berichte **20**, 2262 [1887].

[2]) Für die Gruppe .CH:CH. tritt im Benz-thiazol der Schwefel.

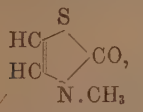
dung statt) der Verbindung, dann aber auch ihre Unfähigkeit, ein Phenylhydrazon zu bilden.

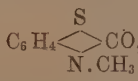
Unter Hantzschs Leitung sind seinerzeit im Züricher Laboratorium Thiazolverbindungen dargestellt worden, von denen ein Nitrosoderivat (Formel XIII), welches Näf[1]) gewonnen hat, mit meinem Nitrosokörper (XIV) in der Konstitution große Ähnlichkeit hat.

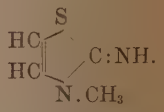
XIII. 

XIV. 

Der Versuch, aus diesem von Näf μ-Nitroso-*N*-methylimidothiazolin benannten Körper Stickstoff abzuspalten, um zu einem *N*-Methyl-thiazolon (XV), entsprechend meinem *N*-Methyl-benzthiazolon (XVI) zu gelangen, ist von Näf nicht gemacht worden.

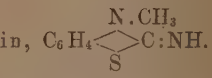
XV. 

XVI. 

XVII. 

Dagegen hat Näf[2]) vergeblich versucht, aus dem *N*-Methyl-imidothiazolin (XVII) mittels Salzsäure Ammoniak abzuspalten, um zu den von ihm »Stickstoffäther des Ketothiazolins« (XV) genannten Körper zu gelangen.

Experimenteller Teil.

N-Methyl-imido-benzthiazolin, 

Diese Verbindung läßt sich leichter nach der Methode von Hugershoff, als nach dem Verfahren von E. Fischer und Besthorn darstellen. Da Hugershoff aber speziell über die Darstellung dieses Benzthiazolderivats keine genauen Angaben gemacht hat, so sei im Folgenden dessen Darstellungsweise kurz beschrieben.

30 g *asymm.* Methyl-phenyl-sulfoharnstoff werden in 120 ccm Chloroform gelöst und hierzu eine Lösung von 30 g Brom in 100 ccm Chloroform nach und nach unter Abkühlen zugegeben. Man kann genau die Hälfte der Bromlösung zusetzen, ohne daß eine Färbung der Chloroformlösung eintritt; erst bei weiterem Bromzusatz färbt sich die Lösung gelb, und es scheidet sich bald ein gelber Niederschlag aus, der aber — wenn alles Brom zugegeben ist — sich teilweise wieder auflöst. Es wird nun auf dem Wasserbad das Chloroform abdestilliert, wobei anfangs Bromwasserstoff in Strömen ent-

[1]) Ann. d. Chem. **265**, 116.

[2]) ibid. S. 115; s. auch Traumann, Ann. d. Chem. **249**, 45.

weicht. Der trockne, meist etwas gelb gefärbte Salzrückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung wird aufgekocht, um die letzten Spuren von Chloroform zu entfernen, und mit schwefliger Säure etwa vorhandenes freies Brom weggenommen.

Durch Behandlung mit Tierkohle erhält man eine farblose, klare Lösung, aus der mit Natronlauge die Base als weißer Niederschlag ausgefällt wird. Ausbeute 30 g.

Zur Reinigung der Base eignet sich ihre Eigenschaft, ein in konzentrierter Salzsäure schwer lösliches salzsaures Salz zu bilden. Die auf diese Weise gereinigte und aus Ligroin umkrystallisierte Base hatte den Schmp. 123° und stimmte auch sonst in allen Punkten mit dem von E. Fischer und Besthorn dargestellten Methyl-phenyl-sulfocarbizin überein.

μ-Nitroso-*N*-methyl-imido-benzthiazolin, $C_6H_4<\begin{matrix}N.CH_3\\S\end{matrix}>C:N.NO.$

Zur Nitrosierung wurden 20 g *N*-Methyl-imido-benzthiazolin in 160 ccm Eisessig gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 65 ccm Nitritlösung (1:5) tropfenweise unter Turbinieren versetzt. Die Lösung färbt sich rot und gesteht, wenn alles Nitrit eingetragen ist, zu einem Brei hellgelber, verfilzter Nädelchen. Beim längeren Stehen der Reaktionsmasse verwandeln sich die haarfeinen Krystallnädelchen in derbe, tiefrote Krystalle. Ausbeute 22 g. Der Nitrosokörper läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren, doch muß längeres Kochen vermieden werden, da er sonst teilweise eine Zersetzung erleidet, von welcher später noch die Rede sein wird. Auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol scheiden sich zuerst haarfeine gelbe Nädelchen aus, die bei längerem Stehen in derbe, rote Krystalle übergehen. Die Nitrosoverbindung ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Äther und Benzol, dagegen leicht löslich in Chloroform. Aus letzterem Lösungsmittel kann die Verbindung ohne nennenswerte Zersetzung umkrystallisiert werden. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen zeigt die Substanz keinen scharfen Schmelzpunkt. Erhitzt man langsam, so tritt in der Regel gegen 147° lebhafte Zersetzung ein; wird aber rasch erhitzt, so erfolgt bei etwa 152° explosionsartige Verpuffung. Zur Analyse wurde ein aus Alkohol umkrystallisiertes Präparat verwandt.

0.1160 g Sbst.: 0.2105 g CO_2, 0.0406 g H_2O. — 0.1345 g Sbst.: 26.9 ccm N (17°, 716 mm). — 0.1460 g Sbst.: 0.1766 g $BaSO_4$.

$C_8H_7OSN_3$. Ber. C 49.74, H 3.62, N 21.76, S 16.58.
Gef. » 49.48, » 3.88, » 21.84, » 16.60.

Übergießt man den Nitrosokörper mit starker Salzsäure, so entweicht salpetrige Säure; wird diese weggekocht und die Lösung dann mit Natronlauge versetzt, so fällt die ursprüngliche Base, das *N*-Methylimido-benzthiazolin, aus.

In Xylol löst sich das μ-Nitroso-*N*-methyl-imido-benzthiazolin beim Erwärmen mit roter Farbe auf. Kocht man diese Lösung, so erfolgt lebhafte Stickstoff-Entwicklung; dabei verliert die Xylollösung immer mehr ihre Rotfärbung und wird schließlich ganz farblos, wenn die Stickstoff-Entwicklung beendet ist. Der bei der Reaktion entweichende Stickstoff wurde durch Auffangen im Eudiometer quantitativ bestimmt und ergab die Menge, welche die oben angeführte Zersetzungsgleichung verlangt.

0.3 g Sbst.: 39.8 ccm N (15°, 716 mm).

Ber. N 14.5. Gef. N 14.6.

Von der farblosen Xylollösung wird das Xylol größtenteils abdestilliert und der ölige Rückstand der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Nachdem die letzten Spuren von Xylol übergetrieben sind, folgt ein milchig getrübtes Destillat, welches den neu gebildeten Körper mit sich führt und das in der Vorlage beim Erkalten farblose Krystallblättchen abscheidet. Diese neue Verbindung, das

N-Methyl-benzthiazolon, $C_6H_4\langle\begin{matrix}N.CH_3\\S\end{matrix}\rangle CO$,

erhält man dabei in nahezu quantitativer Ausbeute. 3.8 g Nitrosokörper gaben 3 g mit Wasserdampf übergetriebenes Produkt. Die Substanz ist in Wasser schwer, in organischen Solvenzien — mit Ausnahme von Ligroin — leicht löslich. Aus wasserfreiem Äther erhält man sie in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen, welche bei 76° scharf schmelzen.

0.1184 g Sbst.: 0.2524 g CO_2, 0.0464 g H_2O. — 0.1477 g Sbst.: 11.3 ccm N (20°, 720 mm). — 0.1476 g Sbst.: 0.2062 g $BaSO_4$.

C_8H_7NSO. Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.48, S 19.39.
Gef. » 58.10, » 4.34, » 8.28, » 19.17.

Gegen verdünnte Säuren und Alkalien verhält sich das *N*-Methylbenzthiazolon indifferent, mit concentrierten Mineralsäuren bildet es Salze. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es aufgespalten. Wie schon erwähnt, blieben die Versuche, ein Phenylhydrazon darzustellen, erfolglos.

Hydrazon des *N*-Methyl-benzthiazolons,

$C_6H_5\langle\begin{matrix}N.CH_3\\S\end{matrix}\rangle C:N.NH_2$.

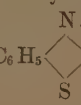
20 g feingepulvertes μ-Nitroso-*N*-Methyl-imido-benzthiazolin wurden in 250 ccm 50-proz. Essigsäure suspendiert und unter kräftigem

Turbinieren bis zur völligen Entfärbung der Lösung mit Zinkstaub versetzt. Die Temperatur soll dabei 15° nicht übersteigen. Vom Zinkstaub wird abfiltriert und aus dem Filtrat durch Ammoniak die Hydrazinbase ausgefällt. Ausbeute 15 g Rohbase. Zur Reindarstellung des Hydrazons kann man die Schwerlöslichkeit seines salzsauren Salzes in starker Salzsäure benutzen. Die freie Base ist in Wasser schwerlöslich; ihre wäßrige Lösung reduziert bei gewöhnlicher Temperatur Fehlingsche Lösung kaum, erst beim Erhitzen erfolgt Reduktion. Aus absolutem Alkohol erhält man die Verbindung in dünnen farblosen Blättchen, die bei 143—144° schmelzen.

0.1233 g Sbst.: 0.2406 g CO_2, 0.0590 g H_2O. — 0.1079 g Sbst.: 22.6 ccm N (14°, 718 mm). — 0.1462 g Sbst.: 0.1872 g $BaSO_4$.

$C_8H_9SN_3$. Ber. C 53.63, H 5.03, N 23.46, S 17.87.
Gef. » 53.22, » 5.31, » 23.14, » 17.57.

Es ist nicht anzunehmen, daß bei der Reduktion mit Zinkstaub auch die C:N-Gruppe reduziert wird; in diesem Falle würde ein primäres Hydrazinderivat entstehen. Ein solches müßte aber gegen Fehlingsche Lösung energischere Reduktionswirkung äußern. Außerdem sprechen auch die Analysenzahlen, sowohl der freien Base, als auch der im Nachfolgenden beschriebenen Benzylidenverbindung mehr für die Bildung eines Hydrazons. Mit Nitrit gibt die neutrale wässrige Lösung des salzsauren Hydrazons eine charakteristische violette Farbreaktion mit darauf folgender Krystallabscheidung.

Benzylidenverbindung des Hydrazons vom N-Methyl-benzthiazolon, C_6H_5  $C:N.N:CH.C_6H_5$.

Mit aromatischen und aliphatischen Aldehyden reagiert das Hydrazon leicht. 2 g Hydrazinbase, in 50 ccm absol. Alkohol gelöst, wurden mit 1.6 g Benzaldehyd versetzt unter Zugabe von ein paar Tropfen Eisessig und dann am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von hellgelben Krystallen. Nach zweistündigem Kochen wurde unterbrochen, abgekühlt und die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Filter gesammelt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man sie in schwachgelb gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 163°.

0.1172 g Sbst.: 0.2886 g CO_2, 0.0547 g H_2O. — 0.0984 g Sbst.: 13.95 ccm N (19°, 716 mm). — 0.2514 g Sbst.: 0.2184 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{13}N_3S$. Ber. C 67.41, H 4.90, N 15.77, S 12.01.
Gef. » 67.16, » 5.22, » 15.67, » 11.93.

Die Verbindung zeigt nur mehr schwache basische Eigenschaften. Eine bemerkenswerte Farbreaktion gibt die Benzylidenverbindung

mit Eisenchlorid. Versetzt man ihre alkoholische Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, setzt ein paar Tropfen Salzsäure zu und fügt dann Eisenchloridlösung hinzu, so erfolgt beim Erwärmen tiefe Blaufärbung der Lösung, und es beginnen sich bald flache Krystallnädelchen mit metallischem Flächenreflex auszuscheiden. Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, diese Reaktion, die alle Aldehyd-Kondensationsprodukte des Hydrozons geben, aufzuklären.

Ganz besonders leicht findet die Farbstoffbildung bei dem Formaldehyd-Kondensationsprodukte statt. Wird seine schwach mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Eisenchloridlösung versetzt, so erfolgt sofort tiefe Blaufärbung, und nach kurzer Zeit gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei von äußerst feinen, dunkeln Krystallnädelchen, die ebenfalls einen metallischen Flächenreflex zeigen.

---

239. Wm. E. Cross: Über die Entstehung von Essigsäure und Ameisensäure bei der Hydrolyse von ligninhaltigen Substanzen.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 7. Mai 1910.)

Sehr viel ist über die Zusammensetzung derjenigen Pflanzenstoffe gearbeitet worden, die sich mit Phloroglucin rot und mit Anilinsulfat gelb färben, und welche man als ligninhaltige Stoffe (Cross und Bevan [Gruppen von Lignocellulose] zusammenfaßt. Diese Stoffe enthalten Cellulose und in der Regel auch Pentosane (d. h. Substanzen, die durch Hydrolyse Pentosen liefern), und daneben das eigentliche Lignin, dessen Rotfärbung mit Phloroglucin und Salzsäure durch die Gegenwart von aromatischen Aldehyden, welche Czapek als Hadromal zusammenfaßt, verursacht werden. Über die Zusammensetzung des Lignins selbst ist wenig mehr bekannt, als daß es Methoxylgruppen besitzt (Zeisel, Benedict) und viel mehr Kohlenstoff enthält als Cellulose (Cross und Bevan, Lindsey und Tollens, J. König).

Die flüchtigen Produkte saurer Natur, welche bei der Hydrolyse von Lignin erscheinen, sind wenig oder gar nicht untersucht worden: Hr. Geh. Rat Tollens und ich glaubten deshalb, daß eine Untersuchung dieser Säuren von Interesse sein würde, und dies besonders auch in Hinsicht darauf, daß König und auch Murd-

field vermuten, daß im Lignin Acetyl- und vielleicht auch Formylgruppen vorhanden sind.

Daß Essigsäure und Ameisensäure beim Oxydieren von Lignin entstehen, ist durch die Untersuchungen von Mordfield, sowie Cross und Bevan, ferner Baly und Chorley bekannt, und seit langer Zeit wird die Entstehung von Essigsäure bei der trockenen Destillation von Holz industriell ausgenutzt (Holzessig). Diese eingreifenden Operationen zerstören jedoch das ganze Molekül der Cellulose, des Lignins usw., so daß sie nichts über die ursprüngliche Gegenwart von Säuregruppen ergeben.

Das Hauptresultat meiner Untersuchung ist der Beweis, daß Essigsäure und Ameisensäure stets bei der gelinden Hydrolyse ligninhaltiger Stoffe (bei relativ niedriger Temperatur und ohne die Gegenwart oxydierender Mittel) entstehen, daß sie aus dem Lignin selbst stammen, und daß also Lignon, ebenso wie Methoxylgruppen, immer auch Acetyl- und Formylgruppen enthält.

In meinen Untersuchungen wurden zur ausgewaschenen Jute, Stroh und verholzte Pflanzensubstanzen verschiedener Art (Buchenholz, Tannenholz usw.) mit einprozentiger Schwefelsäure in einem Autoklaven erhitzt. In vielen Versuchen wurde eine Temperatur von 160° benutzt, aber spätere Versuche zeigen, daß eine Temperatur von 110° genügend ist, um die Hydrolyse zu bewirken.

Die so erhaltenen Extrakte wurden mit Calciumcarbonat neutralisiert, filtriert, im Vakuum zu kleinem Volumen eingedampft, mit Schwefelsäure wieder angesäuert und im Glycerinbade im Wasserdampfstrom destilliert. Die so erhaltenen Destillate wurden mit Natriumcarbonat neutralisiert und eingedampft. So bekam ich mit Leichtigkeit Krystalle, die aus einem Gemisch von essigsaurem und ameisensaurem Natrium bestanden. Die so erhaltenen Krystalle wurden sorgfältig untersucht. Durch Erwärmen und fraktionierte Fällung mit Silbernitrat wurde die Ameisensäure zerstört und Silberacetat gefällt, welches in den zahlreichen Analysen die zu $C_2H_3O_2Ag$ passenden Zahlen für Silber lieferte und keine höhere Fettsäure entdeckt. Dies Resultat wurde mit Holz, Jute, Stroh usw. mehrfach erhalten. Die erhaltenen Mengen der Säuren lagen je nach dem Ausgangsmaterial zwischen 1.5 und 2.8%. Mit Baumwolle wurde keine Essigsäure oder Ameisensäure erhalten und mit Filtrierpapier nur Spuren. Die Cellulose selbst liefert also in der bei niedriger Temperatur ausgeführten Hydrolyse keine derartigen Säuren; auch Sägespäne haben nur sehr wenig Säuren gegeben.

Es hat sich ferner gezeigt, daß z. B. aus Tannenholz annähernd 4 Teile Essigsäure auf ein Teil Ameisensäure entstehen.

Durch die obigen Versuche und durch andere, mit kleinen Mengen in zugeschmolzenen Röhren ausgeführte Operationen, hat sich weiter gezeigt, daß die entstandenen flüchtigen Säuren nicht aus der Cellulose, sondern aus den im Holz usw. vorhandenen anderen Substanzen stammen, und durch Versuche mit Pektin aus Stachelbeeren und mit Holzgummi (Pentosan) ist ferner wahrscheinlich gemacht, daß es nicht die zuletzt genannten Substanzen sind, welche bei der Hydrolyse in relativ niedriger Temperatur Ameisensäure und Essigsäure liefern, sondern das eigentliche Lignin.

Das Lignin selbst enthält also Formyl- und Acetyl-Gruppen.

Die ausführliche Arbeit wird später erscheinen.

Agrikulturchemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

---

240. Hans Finkelstein: Darstellung organischer Jodide aus den entsprechenden Bromiden und Chloriden.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 9. Mai 1910.)

Die Darstellung organischer Jodide mit aliphatisch gebundenem Jod wird seit Perkin und Duppa[1]) in der Regel so ausgeführt, daß man die entsprechenden Chloride oder Bromide in warmer alkoholischer Lösung mit Jodkalium umsetzt. Gelegentlich wurde das Jodkalium durch Jodnatrium oder Jodcalcium und der Äthylalkohol durch Methylalkohol ersetzt[2]). Im Laufe anderer Untersuchungen fand ich nun eine Modifikation dieses Verfahrens, die sein Anwendungsbereich erweitert und bei bequemer Handhabung oft bessere Ausbeuten liefert. Sie beruht in der Verwendung von Jodnatrium mit Aceton als Lösungsmittel.

Wasserfreies Jodnatrium ist bei gewöhnlicher Temperatur in Aceton leicht löslich; man kann leicht normale (=15-prozentige) Lösungen herstellen, die unbegrenzt haltbar sind. Beim Verdunsten krystallisiert daraus das Jodnatrium mit drei Molekülen Krystallaceton.

0.4495 g Sbst. verloren im Exsiccator 0.2398 g.

$NaJ, 3C_3H_6O$. Ber. Aceton 53.70. Gef. Aceton 53.35.

Bringt man eine solche Lösung mit der Acetonlösung einer geeigneten organischen Chlor- oder Bromverbindung zusammen, so erfolgt mehr oder weniger schnell, oft momentan die Ausscheidung von

---

[1]) Ann. d. Chem. **112**, 125 [1859].

[2]) van Romburgh, diese Berichte **16**, 392 [1883]; Henry, diese Berichte **24**, Ref. 74 [1891].

Chlor- resp. Brommatrium; in der Lösung hat man dann das entsprechende Jodid oder seine Umwandlungsprodukte. Da zu Beginn alle reagierenden Stoffe in gelöster Form vorliegen und sich der Eintritt einer Umsetzung durch Entstehung eines Niederschlages kundgibt, kann man die Reaktion allgemein zum Nachweis austauschfähigen Chlors und Broms benutzen. Gibt eine organische Halogenverbindung mit dem Reagens einen Niederschlag (eventuell ist Kochen notwendig), so kann man mit Bestimmtheit darauf schließen, daß sie das Halogen an einfach gebundenem Kohlenstoff trägt, während das Ausbleiben der Reaktion ziemlich sicher aussagt, daß das Halogen an doppelt gebundenem Kohlenstoff, resp. am aromatischen Kern haftet. Doch sind im letzteren Falle Täuschungen nicht ganz ausgeschlossen, da auch einige Verbindungen der erstgenannten Klasse sehr träge reagieren.

Überhaupt variiert die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen weiten Grenzen mit der Konstitution der organischen Verbindung. Quantitative Versuche in dieser Richtung stehen noch aus [1]). Qualitativ hat sich u. a. ergeben, daß die Reaktionsfähigkeit von Halogenverbindungen gegenüber Jodnatrium mit derjenigen gegenüber Wasser und Alkoholen nicht immer parallel geht. So reagieren z. B. die primären Alkylbromide mit Jodnatrium am leichtesten, schwerer die sekundären, am schwersten die tertiären. Eine Erklärung dieses Verhaltens läßt sich noch nicht geben. Bromide reagieren selbstverständlich stets schneller als die entsprechenden Chloride.

In präparativer Hinsicht eignet sich das Verfahren besonders zur Gewinnung von primären Alkyljodiden, von α-jodierten Ketonen und Säuren sowie deren Derivaten, und von Benzyljodid und seinen Substitutionsprodukten. Es hat den Vorzug, daß das Aceton auch gegenüber solchen Verbindungen, die mit dem Hydroxyl-Wasserstoff des Alkohols reagieren, oft indifferent ist. So kann man z. B. die Xylylenjodide durch Umsetzung der Bromide mit Jodkalium in Alkohol nicht darstellen, da in der Hauptsache Äther der Xylylenglykole entstehen. In acetonischer Lösung hingegen erhält man die Jodide in quantitativer Ausbeute [2]).

---

[1]) Quantitativ vergleichende Versuche dieser Art beschreibt Spindler, Ann. d. Chem. **231**, 257 [1885]. Er arbeitete mit wasserhaltigem Jodcalcium ohne Lösungsmittel bei 70—75° — eine Methode, die schwerlich einwandfreie Resultate zu geben vermag.

[2]) Eine Methode, die den gleichen Vorzug eines indifferenten Lösungsmittels besitzt, ist von Bodroux und Taboury, Bull. soc. chim. [4], **1**, 909 [1907], am Beispiel einiger α-Jodfettsäureester beschrieben worden. Sie verwenden eine Lösung von Magnesiumjodid in Äther. Doch gibt das hier angegebene Verfahren in den meisten Fällen bessere Resultate.

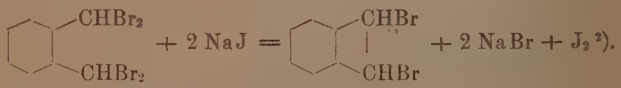
Nicht anwendbar ist die Methode bei den oben erwähnten Körpern mit reaktionsträgem Halogen, ferner bei den Säurechloriden und endlich in denjenigen Fällen, wo die entstehende Jodverbindung unbeständig ist und zum Zerfall unter Jodabspaltung neigt. Dies tritt in der Regel dann ein, wenn an dem Kohlenstoffatom, welches das Halogen trägt, mehrere Carbonyl-, Carboxyl- oder Phenylgruppen stehen, ferner stets bei den 1.2-Dijodiden. In erster Phase findet auch hier Ersatz von Chlor oder Brom durch Jod statt; das entstehende Jodid verliert aber sofort Jod, und es bildet sich eine neue Kohlenstoffbindung, entweder innerhalb des Moleküls (Spezialfall: Herstellung einer Doppelbindung, falls ein 1.2-Dibromid als Ausgangsmaterial diente) oder zwischen den Resten zweier getrennter Moleküle[1]). Folgende Beispiele erläutern dies:

I. Bildung einer Doppelbindung. Äthylen aus Äthylenbromid:

$$CH_2Br.CH_2Br + 2\,NaJ = CH_2J.CH_2J + 2\,NaBr$$
$$CH_2J.CH_2J = CH_2 : CH_2 + J_2.$$

In derselben Weise erhält man Zimtsäure aus ihrem Dibromid, Fumarsäure aus Dibrom-bernsteinsäure u. a. m.

II. Ringschluß. Dibrom-benzocyclobutan aus Tetrabrom-*o*-xylol:



III. Vereinigung getrennter Moleküle:

a) Äthan-tetracarbonsäureester aus Monobrom-malonester:

$$2\,CHBr(COOC_2H_5)_2 + 2\,NaJ$$
$$= (COOC_2H_5)_2CH.CH(COOC_2H_5)_2 + 2\,NaBr + J_2.$$

b) Dichlor-tetraphenyläthan aus Benzophenonchlorid:

$$2(C_6H_5)_2CCl_2 + 2\,NaJ = (C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2 + 2\,NaCl + J_2\ ^{3}).$$

c) Äthylen-tetracarbonsäureester aus Dibrom-malonester:

$$2\,(COOC_2H_5)_2CBr_2 + 4\,NaJ$$
$$= (COOC_2H_5)_2C : C(COOC_2H_5)_2 + 4\,NaBr + 2\,J_2.$$

d) Tetraphenyl-äthylen aus Benzophenonbromid[3]):

$$2\,(C_6H_5)_2CBr_2 + 4\,NaJ = (C_6H_5)_2C : C(C_6H_5)_2 + 4\,NaBr + 2\,J_2.$$

---

[1]) Derartige Synthesen sind bereits früher in einigen Fällen mittels Jodkalium ausgeführt worden.

[2]) Bei dieser Reaktion ist ausnahmsweise Alkohol als Lösungsmittel geeigneter. Über das dabei entstehende Cyclobutan-Derivat soll später berichtet werden.

[3]) Vergl. die folgende Mitteilung.

Bei den unter III c und d aufgeführten Fällen sind die nichtexistenzfähigen Dibromide des Äthylen-tetracarbonsäureesters resp. Tetraphenyläthylens als Zwischenprodukte anzunehmen.

Die Jod-Abspaltung wird durch überschüssiges Jodnatrium begünstigt, offenbar indem sich die Verbindung $NaJ.J_2$ bildet.

Experimentelles.

Amyljodid aus Amylbromid.

15 g (Iso-)Amylbromid werden mit 100 ccm einer 15-prozentigen Lösung von Jodnatrium in Aceton eine Stunde gekocht. Dann destilliert man ca. zwei Drittel des Acetons ab und gießt den Rückstand in Wasser. Das schwere Öl wird abgelassen, durch Schütteln mit Quecksilber von Jod befreit und durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausbeute 16.5 g Amyljodid = 85%.

Isopropyljodid aus Isoproplbromid.

10 g Isopropylbromid werden mit 100 ccm *n*-NaJ in Aceton sechs Stunden gekocht. Die Aufarbeitung geschieht wie beim Amyljodid. Ausbeute 8.5 g Isopropyljodid = 63%.

Tertiärbutylbromid reagierte auch in der Siedehitze so langsam mit Jodnatrium in Aceton, daß die Darstellung des Jodids auf diesem Wege nicht empfehlenswert ist.

Trimethylenjodid aus Trimethylenbromid.

10 g Trimethylenbromid werden mit 100 ccm *n*-NaJ in Aceton zwei Stunden in der Kälte stehen gelassen; dann werden vom Wasserbad ca. zwei Drittel des Acetons abdestilliert; die Aufarbeitung geschieht wie oben. Ausbeute 12.5 g Trimethylenjodid = 84%.

Jod-essigester aus Brom-essigester.

16 g Bromessigester werden mit 100 ccm *n*-NaJ versetzt. Der Umsatz tritt momentan ein. Man läßt einen Tag bei Zimmertemperatur stehen, verdünnt mit Wasser, äthert aus, trocknet, verjagt den Äther und destilliert. Ausbeute 89% Jodessigester.

p-Nitro-benzyljodid aus *p*-Nitro-benzylchlorid.

1.7 g *p*-Nitrobenzylchlorid werden in Aceton gelöst und mit 10 ccm *n*-NaJ versetzt. Von dem sofort ausfallenden Chlornatrium wird schnell abgesaugt; aus dem Filtrat krystallisiert das Jodid fast analysenrein in langen Nadeln. Weitere Mengen sind aus der Mutterlauge und dem Chlornatrium-Kuchen durch Verdünnen mit Wasser zu gewinnen. Ausbeute 2.6 g = quantitativ. Man krystallisiert aus Aceton um. Schmp. 124°[1]).

0.2046 g Sbst.: 0.1820 g AgJ.

$C_7H_6O_2NJ$. Ber. J 48.28. Gef. J 48.08.

[1]) Vergl. Kumpf, Ann. d. Chem. **224**, 99 [1884].

o-, *m*- und *p*-Xylylenjodid aus den Xylylenbromiden.

3 g des betreffenden Xylylenbromids werden in Aceton gelöst und mit 12 ccm *n*-NaJ versetzt. Verlauf der Reaktion und Aufarbeitung genau wie beim *p*-Nitrobenzyljodid. Ausbeute in allen drei Fällen 4 g — quantitativ.

o-Xylylenjodid[1]), Schmp. 109°.
0.2070 g Sbst.: 0.2706 g AgJ.
$C_8H_8J_2$. Ber. J 70.94. Gef. J 70.63.

m-Xylylenjodid, Schmp. 106°.
0.1784 g Sbst.: 0.2350 g AgJ.
$C_8H_8J_2$. Ber. J 70.94. Gef. J 71.19.

p-Xylylenjodid[2]). Schmp. 175° (Grimaux: 170°).
0.2476 g Sbst.: 0.3248 g AgJ.
$C_8H_8J_2$. Ber. J 70.94. Gef. J 70.88.

Äthan-tetracarbonsäuretetraäthylester aus Monobrom-malonester.

2.4 g Monobrommalonester werden in Aceton gelöst und mit 16 ccm *n*-NaJ drei Stunden gekocht. Dann verdünnt man mit Wasser und entfärbt mit schwefliger Säure. Die ausgefallenen Krystalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1.3 g = 80%. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 72°, durch Mischprobe als Äthantetracarbonsäureester identifiziert.

Äthylen-tetracarbonsäuretetraäthylester aus Dibrom-malonester.

3 g Dibrommalonester werden in Aceton gelöst und mit 30 ccm *n*-NaJ eine Stunde gekocht. Man verdünnt mit Wasser, entfärbt mit Schwefligsäure, äthert das ausgefallene Öl aus, wäscht und trocknet die ätherische Lösung. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein braunes Öl, aus dem sich allmählich 0.4 g Krystalle abscheiden, die abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 54°; durch Mischprobe als Äthylentetracarbonsäureester identifiziert.

Tetraphenyl-äthylen aus Benzophenonchlorid[3]).

6 g Benzophenonchlorid werden mit 55 ccm *n*-NaJ in Aceton acht Stunden gekocht. Nach dieser Zeit sind 90% der berechneten Menge Jod in Freiheit gesetzt. Durch Fällen mit Wasser und Entfärben mit Schwefligsäure erhält man Tetraphenyläthylen, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin bei 219° schmilzt. Durch Mischprobe identifiziert.

Das Verfahren ist zum Patent angemeldet[4]).

---

[1]) Von Leser, diese Berichte **17**, 2826 [1884] aus *o*-Xylylenglykol und Jodwasserstoff dargestellt.

[2]) Von Grimaux, Z. **1870**, 395 aus dem Glykol und Jodwasserstoff dargestellt.

[3]) Vergl. die folgende Mitteilung.

[4]) D. R.-P.-Anmeldung K. 38507, Kl. 120.

241. Hans Finkelstein: Über *symm.* Dichlor-tetraphenyl-äthan.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 9. Mai 1910.)

In Heft 6, S. 1153 der »Berichte« beschreiben Schmidlin und von Escher das *symm.* Dichlortetraphenyläthan. Ich bin bereits vor längerer Zeit auf anderen Wegen zu demselben Körper gelangt und habe seine Eigenschaften untersucht; ich kann die Angaben von Schmidlin und von Escher fast durchweg bestätigen und möchte hier nur einige ergänzende Bemerkungen dazu machen [1]).

Das Chlorid erhält man am besten nach der in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Methode durch Einwirkung von Jodnatrium auf Benzophenonchlorid in Acetonlösung:

$$2(C_6H_5)_2CCl_2 + 2NaJ = (C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2 + 2NaCl + J_2.$$

Die Reaktion verläuft nicht vollständig im Sinne dieser Gleichung. Verwendet man die berechnete Menge Jodnatrium, so bleibt ein ziemlich großer Teil des Benzophenonchlorids unverändert; bei Anwendung eines zu großen Überschusses geht die Reaktion schon in der Kälte weiter zum Tetraphenyl-äthylen:

$$2(C_6H_5)_2CCl_2 + 4NaJ = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2 + 4NaCl + 2J_2.$$

Hält man aber die im Folgenden angegebenen Mengenverhältnisse ein, so erhält man das Dichlorid in einer Ausbeute von 75 % der berechneten.

200 g Benzophenonchlorid werden mit einer Lösung von 140 g Jodnatrium in 1000 ccm Aceton übergossen. Man läßt zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit befindet sich am Boden des Gefäßes ein Gemenge von Chlornatrium mit großen, scharfkantigen Krystallen des Dichlorids und Nadeln von $NaJ.J_2$. Man filtriert ab, wäscht mit wenig Aceton, mit Wasser und zuletzt mit schwefligsäurehaltigem Wasser. Ausbeute 120 g Dichlorid.

Das Produkt ist für die meisten Zwecke rein genug. Man kann es gut aus Chloroform umkrystallisieren; die so erhaltenen Krystalle enthalten Chloroform und verwittern an der Luft.

Schmp. 182°, unter Gasentwicklung. Löslichkeit in allen Lösungsmitteln außer Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Kälte gering; beim Erwärmen treten meist chemische Veränderungen ein.

0.1030 g Sbst.: 0.0714 g AgCl. — 0.1764 g Sbst.: 0.4990 g CO_2, 0.0775 g H_2O.

$C_{26}H_{20}Cl_2$. Ber. C 77.43, H 4.96, Cl 17.62.
Gef. » 77.16, » 4.88, » 17.38.

[1]) Näheres in meiner Dissertation, die der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Straßburg im Juni 1909 vorgelegt wurde und demnächst im Druck erscheint.

Die Reaktion auf das Benzophenonbromid zu übertragen, gelang nicht. Hier konnte auch in der Kälte und bei Vermeidung eines Überschusses an Jodnatrium nur Tetraphenyläthylen isoliert werden. Das als Zwischenprodukt anzunehmende Tetraphenyläthylendibromid ist also, in Übereinstimmung mit älteren Erfahrungen, unter den Versuchsbedingungen nicht existenzfähig.

Zur Darstellung des Dichlortetraphenyläthans bietet sich ein weiterer Weg in der direkten Addition von Chlor an Tetraphenyläthylen. Leitet man Chlor in eine Lösung des Kohlenwasserstoffes in Tetrachlorkohlenstoff ein, so fällt das Dichlorid mit 2 Mol. Krystall-Tetrachlorkohlenstoff unlöslich aus:

$$(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2 + Cl_2 = (C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2.$$

Die Ausbeute beträgt 95 % der berechneten. Der Tetrachlorkohlenstoff läßt sich nur durch Umkrystallisieren entfernen. Der Körper ist in Schmelzpunkt und allen Eigenschaften identisch mit dem aus Benzophenonchlorid gewonnenen.

Die Reaktion ist so charakteristisch, daß man sie zum Nachweis und zur Identifizierung von Tetraphenyläthylen benutzen kann.

Brom wird bekanntlich [1]) von Tetraphenyläthylen nicht aufgenommen. Auch Versuche, die bei —80° ausgeführt wurden, verliefen resultatlos.

Der Satz, daß Tetraphenyläthylen unfähig sei, Halogene zu addieren [2]), ist also in dieser Allgemeinheit nicht richtig, sondern auf Brom und Jod zu beschränken. Auch in einigen anderen Fällen, in denen die Additionsfähigkeit von Doppelbindungen gegen Brom verschwindet, scheint sie gegenüber Chlor erhalten zu bleiben [3]).

Die Chloratome im *symm.* Dichlortetraphenyläthan sind äußerst locker gebunden.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt es, wie auch Schmidlin und von Escher fanden, unter Abspaltung von Salzsäure, und es entsteht Tetraphenyläthylen. Dazu ist zu bemerken, daß das dabei erhaltene Tetraphenyläthylen stets Chlor enthält und auf keine Weise ganz davon befreit werden kann. Durch Oxydation zu einem chlorhaltigen Benzophenon konnte ich beweisen, daß Chlor in den Kern eingetreten ist. Der Vorgang ist so aufzufassen, daß sich das Dichlorid in erster Phase in Chlor und Tetraphenyläthylen spaltet;

[1]) Biltz, Ann. d. Chem. **296**, 231.

[2]) Schmidlin und von Escher, l. c. S. 1153.

[3]) So addiert das Ketochlorid des *p,p*-Dichlorbenzalacetophenons Chlor, aber kein Brom. (Freundl. Privatmitteilung von Hrn. Dr. Straus; vergl. Straus und Ackermann, diese Berichte **42**, 1804 [1909].

das Chlor tritt jedoch nicht als solches in Erscheinung, sondern dient dazu, einen Teil des gleichzeitig entstandenen Tetraphenyläthylens im Kern zu chlorieren.

Genau dieselbe Reaktion tritt ein, wenn man das Dichlorid mit genügend hoch siedenden indifferenten Lösungsmitteln kocht, z. B. mit Xylol. Sie verläuft in diesem Falle glatter als beim Erhitzen der reinen Substanz, doch ist auch hier das entstehende Tetraphenyläthylen stets chlorhaltig.

Von allen hydroxylhaltigen Agenzien wird das Dichlorid in der Wärme angegriffen, indem Salzsäure entweicht. Je nach der Natur der mitreagierenden Substanz ist das Produkt α- oder β-Benzpinakolin oder das Monochlorid von Schmidlin und von Escher[1]), meist mehrere dieser Körper neben einander. Als einziges Produkt in quantitativer Ausbeute entsteht das β-Benzpinakolin beim Kochen des Dichlorids mit Methylalkohol. Man kann diese Reaktion als bequeme Darstellungsmethode des β-Benzpinakolins empfehlen.

2 g Dichlorid werden mit 100 ccm Methylalkohol 3 Stunden gekocht. Teils schon während des Kochens, teils beim Erkalten scheiden sich 1.15 g weiße Nadeln ab. Aus dem Filtrat krystallisieren weitere 0.4 g. Aus Aceton umkrystallisiert Schmp. 182°.

0.1868 g Sbst.: 0.6125 g CO_2, 0.0928 g H_2O.

$C_{26}H_{20}O$. Ber. C 89.66, H 5.74.
Gef. » 89.40, » 5.51.

Die Identität mit β-Benzpinakolin wurde nach Zagumenny[2]) durch Spaltung in Triphenylmethan und Benzoesäure mit methylalkoholischem Kali bewiesen.

Auch ich habe auf verschiedenen Wegen vergeblich versucht, vom Dichlortetraphenyläthan aus zum Hexaphenyläthan zu gelangen, und habe dabei dieselben Erfahrungen wie Schmidlin und von Escher gemacht.

---

[1]) l. c. S. 1155. [2]) Diese Berichte **14**, 1402 [1881].

242. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XVIII.

(Eingegangen am 9. Mai 1910.)

Auch in dieser Mitteilung, ebenso wie in unserer 16.[1]), handelt es sich um Versuche, die wir schon vor vielen Jahren begonnen und jetzt wieder von neuem aufgenommen haben. Schon in unserer ersten Mitteilung[2]) wiesen wir seinerzeit darauf hin, daß das Benzophenon, ebenso wie das Chinon, ein Körper ist, der unter der Einwirkung des Lichts mit der größten Leichtigkeit einem Reduktionsprozeß unterliegt, und daß nicht nur Alkohol, sondern viele andere organische Substanzen es in Benzopinakon verwandeln. Später, in unserer 6. Mitteilung[3]), haben wir die Versuche wieder aufgenommen und sie auf Kohlenwasserstoffe ausgedehnt; wir fanden, daß mit Cymol das Benzophenon gleichfalls in Benzopinakon übergeht, bemerkten aber, daß, um die Umwandlung, die das Cymol dabei erleidet, festzustellen, der Versuch mit einer größeren Menge von Material ausgeführt werden müßte. In der jüngsten Zeit nun hat sich mit diesen Versuchen auch Hr. Paternò beschäftigt: wir stellen im Folgenden seine Resultate vergleichsweise mit den unserigen zusammen.

Benzophenon und Cymol.

Eine Lösung von 50 g Benzophenon in 50 g *p*-Cymol wurde während der Sommer- und Herbstmonate belichtet. Nach dieser Zeit findet sich das Rohr voll von Krystallen. Diese bestehen aus Benzopinakon und wiegen nach dem Absaugen und Waschen mit Petroläther 33 g. Das Filtrat, etwas zähflüssig, wurde mit Wasserdampf destilliert. Anfangs geht ein Öl über, das hauptsächlich aus Cymol besteht, dann kommen ölige Tropfen, die im Kühlrohr schon zu erstarren beginnen. Auf dem Filter gesammelt, vom anhaftenden Öl durch Liegen auf einer Tonplatte befreit und dann aus Alkohol umkrystallisiert, stellt der Körper bei 159° schmelzende, breite Blätter dar von der Zusammensetzung $C_{20}H_{26}$.

$C_{20}H_{26}$. Ber. C 90.22, H 9.77.
Gef. » 90.26, » 10.02.

Die Formel stimmt mit der für ein Bicymyl berechneten überein. Cannizzaro und Rossi[4]) erhielten ein solches aus dem Cuminalkohol; da aber die Schmelzpunktsangabe fehlt, können wir nicht sagen, ob dasselbe identisch mit unserem ist.

---

[1]) Diese Berichte **43**, 945 [1910]. — XVII. Mitteil. vgl. S. 1340 dieses Heftes.
[2]) Diese Berichte **34**, 1537 [1901]. [3]) Diese Berichte **36**, 1578 [1903].
[4]) Ann. d. Chem. **121**, 251.

Der größte Teil dieses Kohlenwasserstoffs findet sich jedoch nur in dem sehr zäh-harzigen Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf. Destilliert man ihn nämlich im Vakuum, so geht unter 12 mm Druck anfangs um 173° ein Öl über, dann aber ein Anteil, der nach kurzer Zeit erstarrt. Vom anhaftenden dicken Öl befreit und aus Alkohol umkrystallisiert, erweist sich der Körper in allem identisch mit dem oben beschriebenen.

Aus dem öligen Destillat war es uns nicht möglich, andere Körper außer Benzophenon, das mittels der Semicarbazonverbindung abgeschieden wurde, zu isolieren. Hr. Paternò, der unseren alten Versuch wiederholte[1]), hat das Auftreten des Kohlenwasserstoffs nicht beobachtet; da er aber beabsichtigt, auf diesen Versuch nochmals zurückzukommen, überlassen wir ihm gern das weitere Studium der bei dieser Reaktion auftretenden Produkte.

Vorläufig steht also nur fest, daß das Cymol unter dem Einfluß des Lichts das Benzophenon zum Teil in Benzopinakon reduziert, indem es selber in Bicymyl sich verwandelt.

Benzophenon und Toluol.

Das während der Sommer- und Herbstmonate belichtete Gemisch bestand aus 30 g Benzophenon und 45 g Toluol. Die abgeschiedenen Krystalle von Benzopinakon, die abgesaugt und mit Petroläther nachgewaschen worden waren, betrugen der Menge nach 15 g. Das Filtrat wurde mit Wasserdampf destilliert. Es geht zuerst ein Öl über, das hauptsächlich aus Toluol besteht; dann erscheinen in geringer Menge ölige Tropfen, die im Kühlrohr schon krystallinisch erstarren. Auf dem Filter gesammelt und vom anhaftenden Öl durch Streichen auf Tonplatten befreit, stellten sie eine feste, krystallinische Masse dar, die bei ungefähr 28° schmolz; sie enthielt jedoch Benzophenon, das bei der Destillation mit übergegangen war. Um dies zu entfernen, haben wir es in die Semicarbazonverbindung verwandelt. Wir behandelten zu diesem Zweck die Masse in essigsaurer Lösung mit salzsaurem Semicarbazid und essigsaurem Natrium. Als wir das Reaktionsprodukt in Wasser gossen, schied sich anfangs eine ölige Masse ab, die aber nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Im Vakuum getrocknet und dann wiederholt kalt mit Äther ausgezogen, blieb ein sandiges, weißes Pulver zurück, das als Semicarbazon des Benzophenons vom Schmp. 168° erkannt wurde. Die ätherische Lösung hingegen hinterließ einen Rückstand, der aus Alkohol einige Mal krystallisiert, in großen, einige Zentimeter langen, glänzenden, bei 52° schmelzenden Krystallen erhalten wurde. Diese hatten die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}$.

$C_{14}H_{14}$. Ber. C 92.31, H 7.69.
Gef. » 92.06, » 8.11.

---

[1]) Paternò und Chieffi, Gazz. chim. Ital. **39**, II, 429.

Dieser Kohlenwasserstoff ist augenscheinlich identisch mit dem von Cannizzaro und Rossi[1]) beschriebenen Dibenzyl, für welches die beiden Forscher den Schmp. 51.5—52.5° angeben.

Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf stellt eine dicke, zähe, harzige Masse dar. Man nimmt mit Äther auf, verdunstet und erhält so einen Rückstand, der nach längerem Stehen, namentlich nach zeitweiliger Zugabe von einigen Tropfen Methylalkohol, nach und nach zu krystallisieren beginnt. Als die Masse nahezu fest geworden war, wurde sie zunächst in der Kälte mit niedrig siedendem Petroläther, der einen harzigen Anteil löste, behandelt. Der darin unlösliche Anteil, ein weißes Pulver, wurde seinerseits aus siedendem Petroläther wiederholt umkrystallisiert. So erhielten wir schließlich zu Rosetten vereinigte Prismen, die bei 88—89° schmolzen und unter 11 mm Druck bei 222° siedeten.

Sie stellten das Diphenyl-benzyl-carbinol[2]) dar,

$C_{12}H_{18}O$. Ber. C 87.59, H 6.57.
Gef. » 87.51, » 6.75,

das von Paternò[3]) schon aufgefunden war (Schmp. 79—82°).

Wie man sieht, entspricht die Einwirkung des Toluols auf das Benzophenon jener des Benzylalkohols, wie wir dies in unserer 6. Mitteilung[4]) beschreiben. Auch in diesem Falle wird das Benzophenon teilweise zu Benzopinakon reduziert, gleichzeitig entsteht aber ein Additionsprodukt: das Triphenylglykol von Gardeur.

$$\underset{\underset{C_6H_5}{\dot{}}}{C_6H_5.CO} + \underset{\underset{C_6H_5}{\dot{}}}{CH_2.OH} = \underset{\underset{C_6H_5}{\dot{}}}{C_6H_5.COH} - \underset{\underset{C_6H_5}{\dot{}}}{CH.OH}$$

Benzophenon Benzylalkohol Triphenylglykol

$$\underset{\underset{C_6H_5}{\dot{}}}{C_6H_5.CO} + \underset{\underset{C_6H_5}{\dot{}}}{CH_3} = \underset{\underset{C_6H_5}{\dot{}}}{C_6H_5.C(OH)} - \underset{\underset{C_6H_5}{\dot{}}}{CH_2}$$

Benzophenon Toluol Diphenyl-benzyl-carbinol.

Diesem Typus gehören nun auch die anderen, von Paternò untersuchten Reaktionen — von einigen wird weiter unten ausführlicher die Rede sein — an, d. h. die Bildung der Produkte, die aus Benzophenon bezw. mit Äthylbenzol, Propylbenzol, *p*-Xylol, Diphenylmethan und *α*-Toluylsäure[5]) entstehen und die im einfachsten Fall der Einwirkung des Acetons auf Methylalkohol, wie wir dies jüngst be-

---

[1]) Ann. d. Chem. **121**, 250, sowie Beilstein II, 232 und Ergänzungsband II, 112.

[2]) s. C. Hell und Fr. Wiegandt, die ebenfalls, wie wir, den Schmp. 88—89° angeben. Diese Berichte **37**, 1430 [1904].

[3]) loc. cit. [4]) Diese Berichte **36**, 1576 und 1953 [1903].

[5]) loc. cit. und Rendiconti Soc. chimica [2] **1**, 301.

schrieben[1]), entsprechen. Auch das von Benrath[2]) erhaltene Additionsprodukt von Chinaldin und Benzaldehyd verdankt sein Entstehen einem ähnlichen Vorgang.

Es scheint uns daher die Auffassung, die mehr oder weniger deutlich aus den jüngsten Veröffentlichungen des Hrn. Paternò durchblickt, als ob die von ihm jüngst beschriebenen chemischen Lichtwirkungen wesentlich verschieden von den unseren seien, wenig berechtigt.

Benzophenon und Äthylbenzol.

Die Lösung von 45 g Benzophenon in 70 g Äthylbenzol wurde während des ganzen Sommers belichtet. Die Aufarbeitung war genau dieselbe wie im vorigen Fall. Es wurden 22 g Benzopinakon erhalten. Der flüssige Anteil, mit Wasserdampf destilliert, gab außer dem unverändert gebliebenen Äthylbenzol eine feste Verbindung, die aus Alkohol gereinigt, große, bei 128—129° schmelzende Krystalle lieferte. Sie stellen den von Paternò auch schon erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ dar:

$C_{16}H_{18}$. Ber. C 91.43, H 8.57,
Gef. » 91.68, » 8.88,

für welchen er den Schmp. 124—125° angibt.

Aus dem bei der Destillation mit Wasserdampf gebliebenem Rückstand konnten wir ebenfalls das von Paternò beschriebene Additionsprodukt $C_{13}H_{10}O + C_8H_{10} = C_{21}H_{20}O$:

$C_{21}H_{20}O$. Ber. C 87.50, H 6.94,
Gef. » 87.31, » 7.16,

isolieren. Er gibt für diese Verbindung den Schmp. 87—90° an, unser Produkt schmolz bei 89—90° und sott unter 11 mm Druck unzersetzt bei 226°. Beim Reinigen aus Petroläther konnten wir es in großen, wohl ausgebildeten Krystallen erhalten, die von Hrn. Prof. Giov. Boeris gemessen wurden. Derselbe hatte die Freundlichkeit, uns Folgendes mitzuteilen:

Krystallsystem: monoklin.
$a : b : c = 1.8207 : 1 : 0.6671$ $\beta = 86^0\,11'$

Beobachtete Formen: {110} {001} {011} {211} {$\bar{2}$11}			
(110) : ($\bar{1}$10)	57° 15′—57° 44′	57° 33′	32
(011) : (011)	33° 22′—33° 55′	33° 39′	12
(011) : (110)	87° 41′—88° 27′	88° 10′	14

Auch wir sind der Meinung, daß der in Rede stehende Körper als ein Carbinol anzusprechen ist; in Rücksicht auf die Untersuchun-

[1]) Diese Berichte **43**, 945 [1910].
[2]) Journ. f. prakt. Chem., N. F. **73**, 384.

gen, die Hr. Paternò in Aussicht gestellt hat, haben wir von einer weiteren Untersuchung bezüglich der Konstitution Abstand genommen; erwähnen möchten wir aber nur kurz, daß die Verbindung beim Erhitzen unter Druck bei 300° teilweise in ihre Komponenten zerfällt, daß sich daneben aber ein in rhombischen Tafeln krystallisierender, bei 88° schmelzender Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O - H_2O = C_{21}H_{18}$ bildet.

$C_{21}H_{18}$. Ber. C 93.33, H 6.66.
Gef. » 93.36, » 6.84.

Benzophenon und *p*-Xylol.

Die Lösung von 70 g Benzophenon in *p*-Xylol, die während der Sommer- und Herbstmonate belichtet wurde, verhielt sich ganz wie die vorige. Die Menge des in diesem Fall abgeschiedenen Benzopinakons betrug 61 g. Der flüssige Anteil, mit Wasserdampf destilliert, lieferte ein Destillat, in dem das *p*,*p*'-Dimethyl-dibenzyl, $C_{16}H_{18}$, enthalten war, welches, aus Methylalkohol krystallisiert, breite, bei 82—83° schmelzende Blätter darstellt.

$C_{16}H_{18}$. Ber. C 91.43, H 8.57.
Gef. » 91.44, » 8.68.

Paternò gibt für das von ihm erhaltene Produkt den Schmp. 85—86° an[1]).

Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf, ein zähes, gelbes Harz darstellend, wurde in derselben Weise wie bei den früheren Versuchen, d. h. nach zeitweiliger Zugabe von einigen Tropfen Methylalkohol, wodurch die Krystallisation sehr beschleunigt wird, und nach längerem Stehen zunächst in der Kälte mit Petroläther wiederholt behandelt. Es löst sich so ein harziger Anteil, während ein weißes Pulver zurückbleibt, das wiederholt aus heißem Petroläther umkrystallisiert, in großen, schön krystallisierenden Rosetten vom Schmp. 113° erhalten wurde. Sie sieden unter 24 mm Druck bei 258—260°. Ihre Zusammensetzung entspricht auch in diesem Falle der eines Additionsproduktes $C_{13}H_{10}O + C_8H_{10} = C_{21}H_{20}O$.

$C_{21}H_{20}O$. Ber. C 87.50, H 6.94.
Gef. » 87.54, » 7.37.

Die Konstitution könnte nach Analogie der früheren Fälle die folgende sein:

$$(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.C_6H_4.CH_3.$$

Wir verzichten indessen in Anbetracht der obwaltenden Umstände auf jede weitere Untersuchung.

---

[1]) S. auch Moritz und Wolffenstein, diese Berichte **32**, 2532 [1899].

Aceton und Toluol.

Zum Schluß möchten wir noch erwähnen, daß auch Aceton unter dem Einfluß des Lichts auf Toluol einwirkt; wir setzten eine Lösung von 58 g Aceton in 92 g Toluol während der Sommer- und Herbstmonate der Belichtung aus. Das Produkt wurde zuerst auf dem Wasserbad und dann unter vermindertem Druck destilliert.

Es bleibt bei dieser Destillation ein Rückstand, der nach dem Erkalten teilweise krystallisierte. Der unter 35 mm übergehende flüssige Anteil besteht hauptsächlich aus Toluol. Die Krystalle, von einem anhaftenden Öl getrennt, wurden aus Alkohol umkrystallisiert. So erhielten wir den Körper in Gestalt von einigen Zentimeter langen, gestreiften Blättern und vom Schmp. 52°. Die Analyse gab Zahlen, die mit der für das Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$, berechneten übereinstimmen.

$C_{14}H_{14}$. Ber. C 92.31, H 7.69.
Gef. » 92.29, » 7.78.

Hrn. Dr. L. v. Vecchiotti, dessen Unterstützung wir uns bei Ausführung dieser Versuche zu erfreuen hatten, sprechen wir unseren besten Dank aus.

Bologna, 6. Mai 1910.

---

243. P. Biginelli: Digallussäure oder »künstliches Tannin« von Hugo Schiff. Erwiderung an Hrn. W. Nierenstein.

(Eingegangen am 9. April 1910.)

In seiner Mitteilung »Zur Konstitutionsfrage des Tannins«[1]) widerspricht Hr. Nierenstein meiner Angabe, wonach die Digallussäure von H. Schiff ein Gemisch von arsenhaltigen und arsenfreien Verbindungen, wie Hexaoxybenzophenon und Gallussäure, ist. Er begründet seinen Widerspruch lediglich damit, daß er bei wiederholter Destillation der Digallussäure mit Zinkstaub niemals den Geruch von Arsenwasserstoff beobachtet hat.

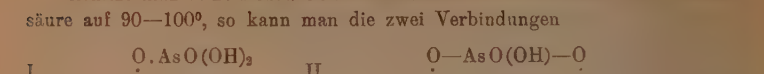
Ich will zunächst bemerken, daß meine Arbeit über das künstliche Tannin nur den Zweck hatte, den Verlauf und die Ausbeute der Loeweschen Reaktion, auf welche sich die Herstellung der Schiffschen Digallussäure gründet, festzustellen.

Wie sich aus meiner Publikation[2]) ergibt, sind die Produkte dieser Reaktion verschieden nicht nur nach dem Mengenverhältnis der reagierenden Körper, sondern auch nach dem Grade des Erhitzens; immer entstehen jedoch nur arsenhaltige Verbindungen.

---

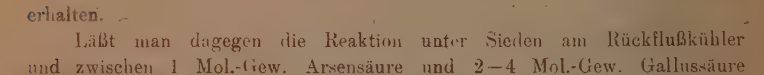
[1]) Diese Berichte **43**, 628 [1910].
[2]) Gazz. chim. Ital. **39**, II, 268 [1909].

Erhitzt man z. B. 1 Mol.-Gew. Arsensäure mit 1 und 2 Mol.-Gew. Gallussäure auf 90—100°, so kann man die zwei Verbindungen



erhalten.

Läßt man dagegen die Reaktion unter Sieden am Rückflußkühler und zwischen 1 Mol.-Gew. Arsensäure und 2—4 Mol.-Gew. Gallussäure vor sich gehen, so ist die Reaktion von einer Abspaltung von Wasser und von Kohlensäure begleitet, und man kann allein oder zum Teil die folgenden Verbindungen erhalten:



Auch zur Bildung der Verbindung IV sind ca. 20 % Arsensäure, bezogen auf die Menge der Gallussäure, erforderlich. Schiff erhitzt die Lösung der Gallussäure mit nur ca. 10 % Arsensäure, und diese Menge ist für die Bildung keiner der genannten Verbindungen in glatter Reaktion hinreichend; man kann daher unter diesen Bedingungen nur ein Gemisch arsenhaltiger Verbindungen (eventuell III und IV) mit arsenfreien, wie Hexaoxybenzophenon und Gallussäure, erhalten. Schiff schreibt ferner vor, die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser zu verdünnen und mit einem Strom von Schwefelwasserstoff zu behandeln Hierdurch wird in dem Gemisch die Menge der arsenhaltigen Verbindung vermindert, und wenn Arsensäure zunächst etwa zu 10 % anwesend war, kann ihre Menge je nach der Verdünnung und der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf 3 % und weniger sinken.

Hr. Nierenstein würde also die Bildung von Arsenwasserstoff aus einem solchen Gemisch aromatischer Sauerstoffverbindungen mit etwa 3 % Arsensäure und bei einfacher Destillation mit Zinkstaub haben bemerken wollen.

Ich stimme mit Hrn. Nierenstein nicht dahin überein, daß sich unter diesen Bedingungen Arsenwasserstoff bilden müsse, und noch weniger, daß er bemerkt werden müsse, insbesondere, wenn der Experimentator ihn nicht erwartet. Auch mit einer Verbindung, welche 10-mal mehr Arsen enthält, z. B. mit der 25.5 % Arsen enthaltenden Verbindung von der Formel I, habe ich bei der Zinkstaub-Destillation keinen anderen Geruch als denjenigen des Diphenyl beobachten können.

Da der von Hrn. Nierenstein geäußerte Zweifel sich nur auf die oben genannte Reaktion gründet, so möchte ich noch hervorheben, daß es im experimentellen Teil meiner Mitteilung[1]) heißt: »Wenn man in geringer Menge anwesendes Arsen erkennen will, muß man die organische Substanz zerstören.« Hr. Nierenstein gibt nicht an, dies getan zu haben.

[1]) Gazz. chim. ital. **39**, II, 273 [1909].

Wenn sich Hr. Nierenstein von der Richtigkeit meiner Angabe überzeugt haben wird, so wird er, wie ich hoffe, in seiner angekündigten 8. Mitteilung wohl auch die Entstehung des Diphenylmethans durch Zinkstaubdestillation der Verbindungen III und IV und des freien Hexaoxybenzophenons, welche alle in der sogenannten Digallussäure von Schiff anwesend sein können, als erklärlich anerkennen.

Rom, Laboratorio della Sanità.

244. C. Liebermann: Über Distyrol.

(Eingegangen am 2. Mai 1910.)

Als Distyrol habe ich seinerzeit einen krystallisierten Kohlenwasserstoff bezeichnet, den ich vor längerer Zeit [1]) bei der trockenen Destillation der β-Truxillsäure in kleiner Menge erhalten hatte. Vorher hatten schon Engler und Leist [2]), sowie v. Miller [3]) offenbar denselben Kohlenwasserstoff in sehr kleinen Mengen aus Zimtsäure-Destillaten gewonnen und als Poly- bezw. Distyrol angesprochen; und ich hatte meinen Kohlenwasserstoff mit einem solchen identifiziert, welchen Dr. R. Knietsch beim Erhitzen von Zimtsäureäthylester im Rohr auf 300° erhalten und mir infolge meiner Veröffentlichung zum Vergleich zugesandt hatte. E. Erlenmeyer hat nun neuerdings [4]) denselben Kohlenwasserstoff bei 10—20-stündigem Erhitzen von Zimtsäureestern unter den Zersetzungsprodukten aufgefunden und ihn als Stilben erkannt, dessen Eigenschaften in der Tat mit meinem damaligen Distyrol wie die des Stilbendibromids mit denen des »Distyrolbromids« zusammenfallen. Ich habe infolgedessen meine damalige Arbeit revidiert und muß danach Erlenmeyers Befund als durchaus richtig anerkennen. Meine damals für das Distyrol gefundenen Zahlen (92.80% C und 7.45% H) liegen in der Mitte zwischen den für Stilben (93.33% C und 6.67% H) und Distyrol (92.30% C und 7.69% H) berechneten und also noch etwas günstiger für Stilben als für Distyrol. Auf letzteres hatte ich aber seinerzeit aus einem schön krystallisierten Brom-Additionsprodukt geschlossen, welches mir bei der Analyse 43.36% Br, die für Distyrolbromid geforderte Zahl (ber. 43.47% Br) ergeben hatte, die auch bei in der Bromierung angewandtem überschüssigem Brom sich nicht geändert hatte. Allerdings wollten damals die Kohlenwasserstoffbestimmungen für die angenommene Formel nicht recht stimmen, was ich aber der Schwerverbrennlichkeit der Substanz zuschrieb, und in der Abhandlung mit den Worten mitteilte: »Bei der Kohlenwasserstoffbestimmung gab die Verbindung, offenbar aber nur ihrer Schwerverbrennlichkeit wegen, stets etwas zu niedrige Zahlen«. Ich führe jetzt diese Zahlen nach meinem Analysenbuch hier an:

[1]) Diese Berichte **22**, 2255 [1889]. [2]) Diese Berichte **6**, 256 [1873].
[3]) Ann. d. Chem. **189**, 340 [1877]. [4]) Ann. d. Chem. **372**, 247 [1910].

$C_{16}H_{16}Br_2$. Ber. C 51.90, H 4.34.
$C_{14}H_{12}Br_2$. » » 49.41, » 3.53.
Gef. » 49.96, 49.53, » 4.02, 3.69,

weil sie in der Tat auf Stilbenbromid ($C_{14}H_{12}Br_2$) stimmen. Dagegen erfordert letztere Formel einen beträchtlich höheren Bromgehalt (47.06%). Die sämtlichen damals ausgeführten Analysen rühren übrigens von durchaus geübten und zuverlässigen Assistenten her.

Von den damaligen Präparaten fand sich in meiner Sammlung noch sehr gut erhaltenes und gut krystallisiertes »Distyrolbromid« vor, welches ganz den Charakter einheitlicher, reiner Substanz hatte. Aus Benzol umkrystallisiert und bei 113° im Vakuum getrocknet, gab es jetzt die richtigen Zahlen für Stilbenbromid:

0.1850 g Sbst.: 0.3372 g CO_2, 0.0614 g H_2O. — 0.1585 g Sbst.: 0.1731 g AgBr (nach Carius, Rohr zum Schluß 1 Stunde auf 300° erhitzt).

$C_{14}H_{12}Br_2$. Ber. C 49.41, H 3.53, Br 47.06.
Gef. » 49.60, » 3.71, » 46.48.

Die Eigenschaften stimmen mit den früher von mir angegebenen, wie mit denen des Stilbenbromids überein. Der letztere Vergleich wurde direkt mit meinem obigen Präparat und einem reinen Stilbendibromid meiner Sammlung, sowie einem aus reinem Stilben frisch dargestellten Dibromid nach der Richtung der Löslichkeitsverhältnisse, des Krystallhabitus und des Schmelzpunkts der Mischprobe ausgeführt.

Daß die Bromzahl früher zu niedrig gefunden worden war, liegt wohl an der, ja bisweilen vorkommenden, Schwerverbrennlichkeit der Substanz auch im Cariusschen Rohr, da auch in obiger Analyse noch 0.6% Brom zu wenig gefunden sind. Um dies näher festzustellen, habe ich von derselben Substanz noch 2 weitere Brombestimmungen ausgeführt, bei welchen die Endtemperatur des Rohrs absichtlich etwas niedriger, auf 270°, gehalten wurde. Es wurden sitzt nur 46.09% und 46.19% Brom erhalten [1]). Möglicherweise hat seinerzeit nach dieser Richtung hin ein Verstoß stattgefunden. Verhängnisvoll wurde dann die Annahme, nach der gerade umgekehrt die Brombestimmungen für exakt angesehen, die Kohlenwasserstoffbestimmungen aber wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz bemängelt wurden.

Das in den oben angeführten Reaktionen aus Truxillsäure, Zimtsäureestern oder -salzen stets nur in sehr kleiner Menge entstehende Stilben scheint mir, entgegen Erlenmeyers Ansicht, nicht eine vorherige Polymerisation der Zimtsäure- zu Truxillsäureestern zu erfordern. Eher dürfte sich gebildetes Styrol zu einem Distyrol, $\begin{matrix} C_6H_5-CH-CH_2 \\ C_6H_5-CH-CH_2 \end{matrix}$, polymerisieren, und dies bei der hohen Reaktionstemperatur in Stilben und Äthylen zerfallen.

[1]) Dagegen gab eine während des Druckes dieser Notiz bei nur 250° (4 Stunden) ausgeführte Brombestimmung wieder die richtige Zahl: 46.78% Br.

245. K. Auwers und F. Eisenlohr: Berichtigung betreffs der Moldispersion des Cyclopentadiens.

(Eingegangen am 25. April 1910.)

In unserer soeben erschienenen Arbeit: »Zur Frage der Konstitutionsbestimmung auf spektrochemischem Wege« haben wir bei der Besprechung des Cyclopentadiens (S. 820—821) leider mehrfach einen leicht zu erkennenden Rechenfehler übersehen, der besonderer Richtigstellung bedarf. Der theoretische Wert für die Moldispersion dieser Verbindung beträgt nämlich nicht 0.46, sondern **0.87**. Gefunden wurde für $M_\gamma - M_\alpha$: 0.88, 0.89, 0.88 und 0.89 (nicht 0.99). Es ließ sich somit keine Exaltation des Zerstreuungsvermögens feststellen, während es nach unseren früheren Berechnungen den Anschein hatte, als ob das Cyclopentadien selbst im Zustande partieller Polymerisation noch eine ganz auffallend hohe Moldispersion besitze. Wenn auch die für die Molrefraktion gefundenen Werte regelmäßig sogar hinter den theoretischen zurückblieben, kann man also doch nicht sagen, daß in diesem Falle die Bestimmung der Dispersion eher einen Hinweis auf das Vorhandensein konjugierter Doppelbindungen gibt als die der Refraktion, noch weniger, wie wir es irrtümlich getan haben, das Cyclopentadien als ein klassisches Beispiel dafür hinstellen. Man findet indessen in unserer Arbeit genügend viele Beispiele, die dies mit voller Deutlichkeit beweisen; die Richtigkeit dessen, was wir auf S. 825 über den Wert der Moldispersion ausgeführt haben, bleibt daher durch jenes Versehen unberührt.

Berichtigungen.

Jahrgang **43**, Heft 5, S. 810, 30 mm v. o.
lies: Mol.-Gew. 318 statt 514.
» Σ_α Ber. 31.79 » 32.20.
Gef. 32.20 » 31.79.

Jahrgang **43**, Heft 6, S. 1007, 165 mm v. o.
lies: sulfosäuren statt sulfosäure.
» Alizarins » Anthrachinons.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Sitzung vom 30. Mai 1910.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vizepräsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende hält darauf folgende Ansprache:

»Wir beklagen den Verlust eines unserer Ehrenmitglieder, des Professors an der Universität Rom und Senators des Königreichs Italien,

STANISLAO CANNIZZARO,

der das hohe Alter von 84 Jahren erreicht hat.

Ursprünglich Artillerie-Offizier, mußte Cannizzaro wegen Beteiligung an der sizilianischen Revolution flüchten und wandte sich verhältnismäßig spät der Chemie zu. Um so bemerkenswerter sind seine Erfolge auf diesem Gebiete.

Sein Nachweis der Übereinstimmung der aus der Molekulartheorie abgeleiteten Atomgewichte mit den thermischen trug wesentlich zur endgültigen Annahme dieser Theorie bei, und seine Erklärung der sogenannten abnormen Dampfdichten war nicht weniger wichtig.

Die Cannizzarosche Reaktion, d. h. der Übergang von Aldehyden in Säuren und Alkohole, führte zur Entdeckung des Benzylalkohols. Auch seine Arbeiten mit Cyanamid und über Santonin sind von bedeutendem Werte.

Es wird die Aufgabe bleiben, Cannizzaros Leben und Arbeiten in eingehender Weise zu würdigen. Für heute ersuche ich Sie, sich zu Ehren des Dahingeschiedenen von Ihren Sitzen zu erheben«.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Weiße, Dr. K., München;
Frank, Dr. L., Berlin;
Ludwig, Dr. A., Craiova;
Günther, Dr. F., Ludwigshafen;
Trautz, Prof. Dr. M., Heidelberg;
Kaiser, H. F. G., Utrecht;
Hefti, Dr. F., Altstetten;
Friedrichs, O. von, Stockholm;
Ehlers, C., Bern;
Schreier, Dr. A., Berlin;
Palmén, J. F., Helsingfors;
Hämäläinen, J. H., » .

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

Hr. Popoff, Paul, Oststr. 2, Leipzig (durch A. Hantzsch und J. Stobbe);

» Fürstenberg, Dr. I., Brunswickerstr. 2, Kiel (durch F. Feist und O. Mumm);

» Chaw, William Bayliss, Reichenbachstr. 23, Dresden (durch E. von Meyer und R. von Walther);

» Komnenos, Prof. Dr. Telemachos, Universität Athen (durch P. Altmann und E. Wörner);

» Kreider, H. R.,
» Loomis, N. E.,
» Loy, S. K.,
Frl. Harrison, Julia P.,
John Hopkins University, Baltimore, Md., U. S. A.
Hr. White, George F., Franklin Park, Mass., U. S. A.
» Doetsch, Ernest, 733 W. Lombardstr., Baltimore
(durch E. E. Reid und J. C. Olsen);

» Isler, Max, Dipl.-Ing.
» Madinaveitia y Tabuyo, Antonio,
Eidgen. Chemiegebäude, Zürich
(durch R. Willstätter und F. P. Treadwell).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von J. Tröger u. E. Baur. Für 1905—1908. Heft 8. Braunschweig 1910.

773 Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, begründet von F. B. Ahrens, herausgegeben von W. Herz. XV. Bd., Heft 4/6: M. Speter: Lavoisier und seine Vorläufer. Stuttgart 1910.

837. Hjelt, Ed. und Tigerstedt, R.: Johann Gadolin 1760—1852, In Memoriam. Leipzig 1910.

838. Jacksch, R. v., Die Vergiftungen. Wien und Leipzig 1910.

839. Boeke, H. E., Übersicht der Mineralogie, Petrographie und Geologie der Kalisalz-Lagerstätten. Leipzig 1909.

840. Wolff, J., Contribution à la connaissance de divers phénomènes oxydasiques naturels et artificiels. Laval 1910.

7779. Jurisch, K. W., Über Luftsalpeter. Leipzig 1910.

841. Abhandlungen aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig. Band IV. Veröffentlicht im Jahre 1909. Leipzig 1910.

842. Moore, F. J., Outlines of organic chemistry. New York 1910.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus.

Der Schriftführer: F. Mylius.

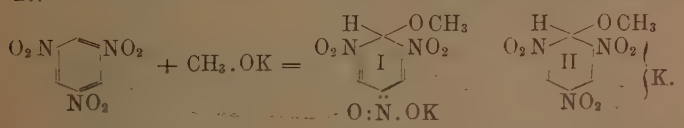
Mitteilungen.

246. M. Busch und Walter Kögel: Über die Salze aromatischer Polynitroverbindungen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingeg. am 6. Mai 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Das im Jahre 1882 von P. Hepp[1]) entdeckte farblose *symm.* Trinitro-benzol ist wegen seiner Eigenschaft, sich mit schön roter Farbe in Alkalien zu lösen, wiederholt Gegenstand eingehenden Studiums gewesen. Gegenüber der Annahme Victor Meyers[2]), daß infolge der Häufung der Nitrogruppen in der Molekel die Kernwasserstoffatome saure Natur angenommen hätten, bewies Lobry de Bruyn[3]), daß die Salzbildung nicht durch Ersatz von Wasserstoff gegen Alkalimetall, sondern unter Mitwirkung von Alkohol, d. h. durch Addition von Alkoholat, erfolgt; Jackson und Boos[4]) konnten später Trinitrobenzolderivate mit Äthyl- und Propylalkoholat isolieren und somit die Angaben Lobry de Bruyn's bestätigen. Während dann Hantzsch und Kissel[5]) in den Alkoholat-Anlagerungsprodukten Salze von Nitroestersäuren erblickten, brachte J. Meisenheimer[6]) auf Grund seiner schönen Untersuchung »Über Reaktionen aromatischer Nitrokörper« in eleganter Weise den Nachweis, daß die Addition von Alkoholat Salze von »Chinolnitrosäuren« erzeugt, indem die Molekel aus der benzoiden in die chinoide Form übergeht, z. B.:



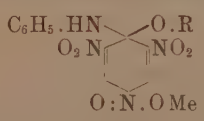
An dieser Formulierung, die durch die letzte Untersuchung von Hantzsch und Picton[7]) noch eine Modifikation gemäß Formel II erfahren hat, findet auch die bei der Salzbildung auftretende intensive Färbung ihre befriedigende Erklärung.

---

[1]) Ann. d. Chem. **215**, 344 [1882]. [2]) Diese Berichte **27**, 3153 [1894].
[3]) Rec. trav. chim. Pays-bas **14**, 89, 150 [1895].
[4]) Amer. Chem. Journ. **20**, 444 [1898].
[5]) Diese Berichte **32**, 3137 [1899]. [6]) Ann. d. Chem. **323**, 205.
[7]) Diese Berichte **42**, 2119 [1909].

Angesichts der Ergebnisse dieser Forschungen mußte es befremden, daß in den dunkelroten Lösungen bezw. den schön metallisch glänzenden, fast schwarzen Verbindungen, welche Pikrylaniline, $(NO_2)_3C_6H_2.NH.Ar$, mit alkoholischem Kali bilden, den Angaben der HHrn. Sudborough und Picton[1]) gemäß einfache Salze vorliegen sollten, in denen der Imidwasserstoff durch Alkali vertreten sei. Im vergangenen Jahre haben nun Busch und Pungs[2]) auf das Unzutreffende dieser Auffassung bereits hingewiesen, indem sie konstatierten, daß auch beim Ersatz des Imidwasserstoffs gegen Methyl noch Salzbildung möglich ist und Pikryl-methylanilin, $(NO_2)_3C_6H_2.N(CH_3).C_6H_5$, im Gegensatz zu den Angaben der HHrn. Sudborough und Picton sich in alkoholischem Kalium zu einem dunkelroten Salz löst.

Als wir auf Grund dieser Beobachtungen vor einiger Zeit das Studium der Pikrylaniline hinsichtlich ihrer Salze von neuem aufnahmen, konnten wir zunächst in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Untersuchungen über Trinitrobenzole feststellen, daß auch die Alkalisalze des Pikrylanilins durch Aufnahme von Alkoholat zustande kommen und ihnen demgemäß die allgemeine Formel:

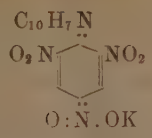


zu erteilen ist, in der R den Rest des angewandten Alkohols bedeutet. Besonders gut krystallisieren unter den unten anzugebenden Bedingungen die Kaliumsalze, deren wir eine ganze Reihe unter Anwendung verschiedener Alkohole gewannen.

Nur in einem Fall, beim Pikryl-α-naphthylamin, fanden wir, daß die Salzbildung ohne Mitwirkung von Alkohol erfolgt; mit Ätzkali entsteht, gleichgültig in welchem Alkohol man arbeitet, stets eine gut krystallisierende Verbindung der Zusammensetzung $(NO_2)_3C_6H_2.NK.C_{10}H_7$, für welche also die analytischen Daten von Sudborough und Picton[3]) zu Recht bestehen. Dieses Salz unterscheidet sich in seinen Eigenschaften wohl deutlich von allen übrigen, teilt mit ihnen aber die dunkle Farbe, sowohl in Substanz wie in der Lösung. Man

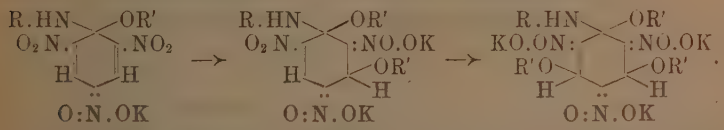
[1]) Chem. Zentralbl. **1906**, II, 31.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 546 [1909].
[3]) Chem. Zentralbl. **1906**, II, 31.

könnte deshalb geneigt sein, ihm ohne weiteres ebenfalls die chinoide Form



zuzuschreiben. Diese Formulierung ist aber nur mit Vorbehalt zu geben, denn Sudborough und Picton haben bereits gefunden, und wir haben uns gleichfalls überzeugt, daß das Pikryl-methyl-α-naphthylamin, $(NO_2)_3C_6H_2.N(CH_3).C_{10}H_7$, aus Methyl-α-naphthylamin und Pikrylchlorid in seinen Farberscheinungen dem fraglichen Kaliumsalz so ähnlich ist, daß man beiden die gleiche Konstitution zuschreiben möchte. Hier werden weitere Untersuchungen einzusetzen haben; auch wird festzustellen sein, unter welchen Verhältnissen bei den Pikrylaminen die Salzbildung ohne Addition von Alkohol erfolgt.

Von besonderem Interesse erscheint die neu aufgefundene Eigenschaft der Pikryl-aniline, sich auch mit zwei und selbst drei Molekeln Alkoholat zu vereinigen; diese Fähigkeit teilen sie, wie wir weiterhin feststellen konnten, mit dem Trinitrobenzol, Trinitrotoluol und scheinbar allen Polynitrobenzolderivaten. Während die bisher bekannten Salze dunkel, fast schwarz erscheinen, sind die Dialkoholate rot und die Trialkoholate meist gelb. Bleiben wir bei der gut fundierten Meisenheimerschen Formulierung — und wir haben keinen Grund gefunden, von ihr abzugehen —, so kommt man für die drei Salzreihen zu folgenden Formelbildern:



Wir sehen also hier einen Übergang von der benzoiden Form des Pikrylamins über die chinoide des Monoalkoholats bis zum Hexahydrobenzol im Trialkoholat — ein Prozeß, der sich auch in der Lösung sehr schön verfolgen läßt, indem die orangefarbene alkoholische Lösung des Trinitrobenzolderivats auf Zusatz von alkoholischem Kali zunächst dunkelrot, dann mit zunehmendem Gehalt an Alkali hellrot und schließlich hell, meist bräunlich orange wird. Bemerkenswert ist, daß bei den höheren Alkoholen die Neigung zur Bildung der Di- und Trialkoholate vorherrscht. Versuche, das Alkalimetall gegen Methyl auszutauschen, scheiterten an der zu geringen Beständigkeit der Alkoholatverbindungen.

Nach den mitgeteilten Erfahrungen konnte man erwarten, daß bei Gegenwart von zwei Nitrogruppen, also z. B. beim 2.4-Dinitro-diphenylamin, $(NO_2)_2 C_6 H_3 . NH . C_6 H_5$, Mono- und Dialkoholatverbindungen existieren würden; dies scheint auch tatsächlich der Fall zu sein. Für gewöhnlich entstehen hier allerdings nur dunkle Salze mit einem Mol. Alkoholat; doch konnten wir auch die Bildung eines roten Salzes, also aller Wahrscheinlichkeit nach eines Dialkoholats, beobachten, wenn es auch nicht gelang, dasselbe in reinem Zustand zu isolieren. In Übereinstimmung mit der Theorie entstehen hier gelbe Salze auch bei höchster Konzentration des Alkalis nicht.

Andererseits ist die merkwürdige Tatsache zu verzeichnen, daß bei den Dinitranilinen, $(NO_2)_2 C_6 H_3 . NH . R$, die Fähigkeit oder Neigung Alkoholat zu binden, an die Gegenwart des Imidwasserstoffatoms gebunden zu sein scheint: Weder beim Methyl-2.4-dinitrodiphenylamin, $(NO_2)_2 C_6 H_3 . N(CH_3) . C_6 H_5$, noch bei dem 2.4-Dinitrodimethylanilin, $(NH_2)_2 C_6 H_3 . N(CH_3)_2$, konnten wir Salzbildung in alkoholischem Kali beobachten im Gegensatz zu den entsprechenden Trinitranilinen, $(NO_2)_3 C_6 H_2 . NR_2$, bei denen allerdings auch unverkennbar die Neigung zur Addition von Alkoholat abgeschwächt ist, so daß, wie schon erwähnt, frühere Forscher sie als nicht vorhanden annahmen. Dies Verhalten der am Stickstoff disubstituierten Nitraniline findet einstweilen in unserer theoretischen Anschauung nicht die wünschenswerte Erklärung.

Experimentelles.

Salze des Pikryl-anilins.

Pikrylanilin-monokaliummethylat.

(3.5-Dinitro-4-anilido-4-methoxy-chinolnitrosaures Kalium.)

2 g fein pulverisiertes Pikrylanilin werden in 60 ccm Methylalkohol suspendiert und 8 ccm 10-prozentiges methylalkoholisches Kali unter schwachem Erwärmen hinzugegeben. Nachdem die tief dunkelrote Flüssigkeit von geringen, ungelöst bleibenden Anteilen Pikrylanilin abgegossen ist, fügt man weitere 40 ccm methylalkoholisches Kali hinzu; im Verlauf einiger Stunden krystallisiert dann das Kaliumsalz in glänzenden, schwarzen Blättern mit stahlblauem Reflex aus. Ausbeute ca. 2 g.

Das Salz wird von Aceton, Methyl- und Äthylalkohol in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen, in Wasser fällt es sofort der Hydrolyse anheim; auch beim Liegen an der Luft beginnt, solange die Substanz noch nicht trocken ist, unter dem Einfluß der Kohlensäure die Rückbildung von Pikrylanilin. Das Salz schmilzt unscharf zwischen 115—120° und ist in geschlossenem Gefäß lange haltbar.

Wie schon Sudborough und Picton beobachtet haben, ist die Substanz explosiv; es ist deshalb bei der Analyse dieses, wie aller im Folgenden beschriebenen Salze, Vorsicht am Platze. Nach einigen unliebsamen Erfahrungen haben wir schließlich bei allen Kalium-Bestimmungen folgendes Verfahren beobachtet: Das möglichst fein zerriebene Salz wird im Platintiegel mit Alkohol benetzt und dann mit soviel verdünnter Schwefelsäure übergossen, daß die Substanz ganz bedeckt ist; nunmehr dampft man etwa eine Stunde auf dem Wasserbade ein, wobei das Salz vollkommen zerlegt wird, so daß man jetzt vorsichtig mit direkter Flamme abrauchen darf.

0.2025 g Sbst.: 0.0466 g K_2SO_4. — 0.1473 g Sbst.: 19.4 ccm N (13°, 736 mm).

$C_{13}H_{11}O_7N_4K$. Ber. K 10.43, N 14.97.
Gef. » 10.33, » 15.07.

Als wir das Kaliumsalz fein zerrieben im Toluolbad eine Stunde erhitzten, ergab sich eine Gewichtsabnahme, die 1 Mol. Alkohol entspricht (ber. 8.55, gef. 8.46 % $CH_3.OH$). Der Austritt von Alkohol dürfte sich unter Bildung eines Chinonimidderivats vollziehen im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix}(O_2N)_2\\KO.ON\end{matrix}\!\!>\!C_6H_2<\!\!\begin{matrix}NH.C_6H_5\\OCH_3\end{matrix} = \begin{matrix}(NO_2)_2\\KOON\end{matrix}\!\!>\!C_6H_2:N.C_6H_5 + CH_3.OH.$$

Mit Ausnahme des Kalium-pikryl-α-naphthylamins geben unsere Salze beim Erhitzen sämtlich Alkohol ab; bei einigen weiteren, speziell bei Di- und Trialkoholaten quantitativ durchgeführten Versuchen wurden jedoch brauchbare Zahlen, d. h. einem Molekül Alkohol entsprechende Werte, wie sie unsere Auffassung von der Konstitution der Salze zunächst nur zuläßt, nicht erhalten, auch nicht, als die Wirkung der atmosphärischen Kohlensäure nach Möglichkeit ausgeschlossen wurde. (Näheres beim Pikrylanilin-dikaliumäthylat.)

Wird die konzentrierte methylalkoholische Lösung des Monokaliumsalzes mit methylalkoholischem Kali in reichlichem Überschuß versetzt, so fällt ein rotes Produkt (Dikaliumalkoholat) aus. Bei hoher Konzentration des Alkalis, namentlich auf Zusatz von 50-prozentiger Kalilauge, schlägt die Farbe der roten Lösung in Orangegelb um; beim Verdünnen wird die Flüssigkeit zunächst wieder rot, dann dunkelrot und schließlich beim Ansäuern gelb unter Abscheidung von Pikrylanilin.

Pikrylanilin-monokaliumäthylat.

(3.5-Dinitro-4-anilido-4-äthoxy-chinolnitrosaures Kalium.)

2 g Pikrylanilin werden in 40 ccm Benzol gelöst, 60 ccm absoluter Alkohol und alsdann 4 ccm 10-prozentiges, äthylalkoholisches Kali hinzugegeben, worauf das Kaliumsalz innerhalb kurzer Frist in

bronzeglänzenden, braunschwarzen, zu Büscheln vereinigten Nadeln auszukrystallisieren beginnt. Ausbeute 1.7 g. Das Salz schmilzt bei ca. 115° unter Aufblähen; bei höherer Temperatur verpufft es. Von absolutem Alkohol wird es erst in der Wärme in größerer Menge aufgenommen, leichter von verdünntem Alkohol und Aceton; Wasser zerlegt unter Rückbildung von Pikrylanilin.

0.2714 g Sbst.: 0.0591 g K_2SO_4.

$C_{14}H_{13}O_7N_4K$. Ber. K 10.05. Gef. K 9.77.

Pikrylanilin-dikaliumäthylat.

(1-Anilido-1.3-diäthoxy-6-nitro-cyclohexen-2.4-dinitrosaures Kalium.)

2 g Pikrylanilin werden in 60 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz der äquimolekularen Menge Kali (3.6 ccm 10-proz. alkoholisches Kali) in der Wärme gelöst und schnell vom Ungelösten abfiltriert; das dabei etwa zur Ausscheidung kommende Monokaliumäthylat wird durch gelindes Erwärmen wieder in Lösung gebracht und nunmehr alkoholisches Kali in reichlichem Überschuß, d. h. weitere 8—10 ccm der 10-prozentigen Lösung, hinzugegeben. Jetzt beginnt nach kurzer Zeit das in Alkohol sehr schwer lösliche Dikaliumsalz in kleinen, dunkelroten Kryställchen mit metallischem Reflex auszufallen. Ausbeute 2.4 g. Das Produkt wurde mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen, auf Ton oder zwischen Filtrierpapier abgepreßt und in den Exsiccator über Ätzkali gebracht.

0.2650 g Sbst.: 0.0985 g K_2SO_4.

$C_{16}H_{18}O_8N_4K_2$. Ber. K 16.73. Gef. K 16.69.

Als das Dikaliumäthylat bei 100—105° in trocknem, von Kohlensäure befreitem Luftstrom erhitzt wurde, zeigte sich nach einer Stunde bereits ein Gewichtsverlust von ungefähr 15 % (2 Mol. Alkohol = 19.7 %), der bei längerem Erhitzen weiter schließlich auf 20 % stieg, ohne daß jetzt etwa Gewichtskonstanz eingetreten wäre. Die Untersuchung der getrockneten Substanz ergab die Erklärung für diesen merkwürdigen Befund, indem sich zeigte, daß bei der angegebenen Temperatur bereits ein tief greifender Zerfall der Molekel eingetreten war. Beim Übergießen mit Wasser machte sich intensiver Geruch nach Isonitril bemerkbar, auch hatte sich etwas Alkalicarbonat gebildet, jedenfalls war es nicht mehr möglich, aus dem mißfarbenen, dunklen Reaktionsprodukt Pikrylanilin zu regenerieren.

Im Schmelzröhrchen erhitzt, beginnt Pikrylanilin-dikaliumäthylat erst gegen 120° sich dunkel zu färben, wird dann braunschwarz und backt zusammen, ist aber bei 240° noch nicht geschmolzen.

Läßt man die alkoholische Lösung des Monokaliumsalzes in 10-prozentiges alkoholisches Kali eintropfen, so fällt das Dikalium-

äthylat sofort als schön rotes Krystallpulver nieder, das trotz des großen Alkaliüberschusses normale Zusammensetzung zeigt.

0.2654 g Sbst.: 0.1004 g K_2SO_4.

$C_{16}H_{18}O_8N_4K_2$. Ber. K 16.73. Gef. K 16.99.

Auch durch einen entsprechenden Gehalt der Lösung an Benzol wird das rote Salz sofort zur Abscheidung gebracht, hier als ponceaurotes Pulver, das sich unter dem Mikroskop als Haufwerk von Prismen mit spiegelnden Flächen darstellt. Bei den Versuchen, das unten zu beschreibende Trikaliumäthylat zu gewinnen, haben wir auch mit Kaliumalkoholat gearbeitet. ½ g Pikrylanilin wurden in 10 ccm siedendem, absolutem Alkohol mit der gerade genügenden Menge Alkoholat in Lösung gebracht und diese Flüssigkeit in eine Lösung von 1 g Kalium in 20 ccm absolutem Alkohol gegossen; es fiel jedoch wiederum das ponceaurote Pulver aus, das mit absolutem Alkohol-Benzol gewaschen und im Exsiccator über Ätzkali getrocknet, wieder genau den gleichen Kaliumgehalt besaß.

0.2434 g Sbst.: 0.0898 g K_2SO_4.

$C_{16}H_{18}O_8N_4K_2$. Ber. K 16.73. Gef. K 16.57.

Dagegen ist es möglich, auf folgendem Wege das

Pikrylanilin-trikaliumäthylat

(1-Anilido-1.3.5-triäthoxy-cyclohexan-2.4.6-trinitrosaures Kalium)

zu gewinnen. Man löst 1 g Pikrylanilin in 25 ccm Benzol und läßt diese Lösung noch warm in 30 ccm auf ca. 50° erwärmten, möglichst konzentrierten, alkoholischen Kalis unter energischem Turbinieren ganz langsam einfließen. Jeder einfallende Tropfen färbt sich rot (Dikalium-Salz); bald gesteht die Flüssigkeit aber zu einem gelben Brei, der durch vorsichtiges Digerieren auf dem Wasserbade in gut filtrierbarer Form (mikrokrystallinisch) übergeführt wird. Da das Salz sehr hygroskopisch ist, muß es mit entsprechender Vorsicht abgesaugt, sofort auf Ton gestrichen und in einem gut evakuierten Exsiccator getrocknet werden, in dem es dann längere Zeit haltbar ist.

Da das gelbe Salz beim Waschen mit Alkohol rot wird, so ist es nicht möglich, ein ganz analysenreines Material zu erhalten, und das aus so konzentrierter, alkalischer Flüssigkeit gewonnene Produkt muß naturgemäß einen zu hohen Gehalt an Alkali aufweisen. Eine beim Absaugen mit ganz wenig Alkohol nachgewaschene Probe lieferte folgende Zahlen.

0.1774 g Sbst.: 0.0917 g K_2SO_4.

$C_{18}H_{23}O_9N_4K_3$. Ber. K 21.04. Gef. K 23.17.

Pikrylanilin-monokaliumpropylat.

Das für die Bereitung dieses Salzes erforderliche propylalkoholische Kali haben wir, da Ätzkali bekanntlich nur schwer von Propylalkohol aufgenommen wird, in der Weise gewonnen, daß wir Propylalkohol mit höchst konzentrierter Kalilauge kräftig durchschüttelten (50 ccm Propylalkohol mit 5.5 g Ätzkali, gelöst in möglichst wenig Wasser); man erhält dadurch zwar eine etwas Wasser enthaltende Lösung, die sich aber für unsere Zwecke als brauchbar erwies. Wendet man behufs Darstellung des vorstehenden Propylats nur einen mäßigen Überschuß an Alkali an, so fällt neben der dunklen Monokaliumverbindung schon ein rotes Salz aus, in eklatantem Gegensatz zur methylalkoholischen Lösung, in der selbst bei der 2—3-fachen Menge Alkali immer nur das schwarze Monokaliumsalz gebildet wird.

1 g Pikrylanilin wurde in 25 ccm heißem Propylalkohol suspendiert und nun durch einige Tropfen der vorher abgemessenen äquimol. Menge propylalkoholisches Kali (10-prozentig) möglichst in Lösung gebracht; nachdem die Flüssigkeit nötigenfalls filtriert war, gab man den Rest des Alkalis hinzu und stellte zur Krystallisation beiseite. Über Nacht war das Salz in blauschillernden, schwarzen Blättern auskrystallisiert, die in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit den beiden oben beschriebenen Monokaliumalkoholaten aufwiesen.

0.2798 g Sbst.: 0.0608 g K_2SO_4.

$C_{15}H_{15}O_7N_4K$. Ber. K 9.70. Gef. K 9.75.

Während man das Dikaliumpropylat nicht leicht rein gewinnen kann, gelingt dies ohne Schwierigkeit beim

Pikrylanilin-trikaliumpropylat.

½ g Pikrylanilin wurde in 20 ccm Propylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen 10-prozentigen propylalkoholischen Kalis in Lösung gebracht und die Flüssigkeit direkt in 10 ccm propylalkoholisches Kali gleicher Konzentration einfiltriert; die fast schwarze Lösung färbte sich momentan hellrot, und es fiel ein hell ziegelrotes Salz aus. Das in sehr feiner Verteilung ausfallende Produkt hält sich an der Luft schlecht; es wurde vorsichtig abgesaugt, mit einer Mischung aus Propylalkohol und Äther nachgewaschen, schnell abgepreßt und im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet.

0.1341 g Sbst.: 0.0571 g K_2SO_4.

$C_{21}H_{29}O_9N_4K_3$. Ber. K 19.56. Gef. K 19.52.

Beim Isobutylalkohol konnte nur das Trikaliumalkoholat einheitlich gewonnen werden. Bei Anwendung der monomolekularen Menge isobutylalkoholischen Kalis, das übrigens in der vorhin angegebenen Weise bereitet wurde, fiel bereits ein Gemenge verschieden gefärbter Salze aus, und bei der doppelten Menge Alkali bekamen wir ein dunkelrotes Produkt, dessen Alkaligehalt zwischen dem eines Di- und eines Trialkoholats lag.

Pikrylanilin-trikaliumisobutylat.

1 g Pikrylanilin wurde in 30 ccm Isobutylalkohol mit einigen Tropfen isobutylalkoholischem Kali (10-prozentig) gelöst und dann in 8 ccm des alkoholischen Kalis eingegossen; dabei färbte sich die tief rote Lösung orange, und bald fiel ein orangegelbes Salz aus, das in der gleichen Weise wie das Propylat behandelt wurde. In trocknem Zustand ist dies Salz ziemlich beständig.

0.2528 g Sbst.: 0.1052 g K_2SO_4.

$C_{24}H_{35}O_9N_4K_3$. Ber. K 18.28. Gef. K 18.69.

Salze des Pikryl-methylanilins.

Pikrylanilin büßt beim Ersatz des Imidwasserstoffs gegen Methyl erheblich an Additionsfähigkeit gegenüber Alkoholat ein, worauf wohl auch die irrtümliche Angabe der HHrn. Sudborough und Picton zurückzuführen ist, daß es überhaupt keine Salze bilde. Fügt man zu einer methylalkoholischen Lösung von Pikrylmethylanilin [1]) methylalkoholisches Kali, so färbt sich die Lösung dunkelrot — ein Zeichen, daß wohl Salz entsteht, jedoch wird aus der Lösung selbst bei Überschuß des Alkalis die Pikrylverbindung als solche zurückerhalten. In überschüssigem äthylalkoholischem Kali bildete sich ein Salz, das annähernd die Zusammensetzung eines Pikrylmethylanilin-trikaliumäthylats besaß. ½ g Pikrylmethylanilin wurde in 25 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz von 1 ccm äthylalkoholischem Kali (10-prozentig) gelöst, die Flüssigkeit filtriert und weitere 6½ ccm alkoholischen Kalis hinzugegeben. Durch wiederholten Zusatz von Benzol konnte man dann ein ziegelrotes, allem Anschein nach amorphes Produkt zur Ausscheidung bringen; abgesaugt, mit wenig Benzol-Alkohol gewaschen, abgepreßt und über Ätzkali getrocknet, besaß dasselbe einen Gehalt an Kali, der allerdings den des oben genannten Trialkoholats noch übertraf.

Es ist aber zu berücksichtigen, daß ein so fein verteiltes, amorphes Produkt sich kaum von anhaftendem Alkali befreien läßt um so mehr, als man beim Waschen auf den leicht eintretenden Zerfall Rücksicht zu nehmen hat.

0.2012 g Sbst.: 0.1033 g K_2SO_4.

$C_{19}H_{25}O_9N_4K_3$. Ber. K 20.52. Gef. K 23.06.

Aus propylalkoholischem Kali (½ g Pikrylmethylanilin in 20 ccm Propylalkohol und 8 ccm 10-prozentigen propylkoholischen Kalis) fiel ein braunrotes, ebenfalls fein verteiltes Salz aus, das, in der oben angegebenen Weise behandelt, seinem Kaliumgehalt und seiner Farbe nach das Pikrylmethylanilin-dikaliumpropylat sein dürfte.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 553 [1909].

0.1988 g Sbst.: 0.0703 g K_2SO_4.

$C_{19}H_{24}O_8N_4K_2$. Ber. K 15.17. Gef. K 15.88.

Auch in Isobutylalkohol entstand ein dunkelrotes, amorphes Salz, dessen Zusammensetzung aber mehr für ein Tri- als ein Dialkoholat sprach. Angesichts der physikalischen Beschaffenheit dieser Alkoholate haben wir von weiteren Versuchen mit ihnen Abstand genommen.

Salze des Pikryl-β-naphthylamins.

Pikryl-β-naphthylamin verhält sich im Gegensatz zur α-Verbindung ganz analog dem Pikrylanilin; bei Gegenwart der äquimolekularen Menge Alkali fallen gut krystallisierende Salze aus, die durch Aufnahme von 1 Mol. Alkoholat zustande kommen.

Pikryl-β-naphthylamin-monokaliummethylat.

1 g Pikrylnaphthylamin wird in 10 ccm Methylalkohol mittels 1 ccm methylalkoholischem Kali (20-prozentig) unter gelindem Erwärmen nach Möglichkeit in Lösung gebracht; aus der event. filtrierten, tief dunkelroten Lösung krystallisiert das Salz in schwarzen, zu runden Warzen vereinigten Nadeln aus, die bei ungefähr 173° schmelzen und an der Luft bald ihren Glanz verlieren. Bei Gegenwart von Wasser wird sofort Pikrylnaphthylamin zurückgebildet.

I. 0.1688 g Sbst.: 20.2 ccm N (20°, 741 mm). — II. 0.1698 g Sbst. (von einer 2. Darstellung herrührend): 20.6 ccm N (22°, 743 mm). — 0.1608 g Sbst.: 0.0328 g K_2SO_4.

$C_{17}H_{13}O_7N_4K$. Ber. N 13.21, K 9.19.
Gef. » I. 13.27, II. 13.38, » 9.16.

Pikryl-β-naphthylamin-monokaliumäthylat.

Das in derselben Weise wie das Methylat erhältliche Salz setzt sich in großen, festen Drusen ab, die aus strahlig angeordneten, schwarzen, glänzenden Nadeln bestehen; es schmilzt bei 168° und verhält sich im übrigen wie das Methylat.

0.1506 g Sbst.: 0.030 g K_2SO_4.

$C_{18}H_{15}O_7N_4K$. Ber. K 8.90. Gef. K 8.95.

Fügt man zur alkoholischen Lösung des Monokaliumäthylats konzentriertes alkoholisches Kali, so entsteht alsbald ein schön roter, pulveriger Niederschlag, aller Wahrscheinlickeit nach die Dikaliumäthylat-Verbindung; läßt man nun weiter höchst konzentrierte Kalilauge tropfenweise einfließen, so büßt die Lösung mehr und mehr an Farbintensität ein und ist schließlich rötlichgelb, während das rote Salz in Lösung gegangen ist. Nunmehr wird durch absoluten Alkohol ein gelbes Produkt zur Abscheidung gebracht, das leicht in Öltröpfchen ausfällt und nach den beim Pikrylanilin gemachten Erfahrungen das Trikaliumäthylat sein dürfte.

Als Pikryl-β-naphthylamin in Isobutylalkohol mit überschüssigem isobutylalkoholischem Kalium (3 Mol.) behandelt wurde, entstand ein hell-

rotes, aber amorphes Produkt, dessen Zusammensetzung der eines Dikaliumsalzes mit 1 Mol. Alkohol, $C_{16}H_9O_6N_4K, C_4H_9OK$, noch am nächsten kommt. Zwei aus verschiedenen Darstellungen stammende Proben zeigten genau denselben Kaliumgehalt.

I. 0.1293 g Sbst : 0.0419 g K_2SO_4. — II. 0.1226 g Sbst.: 0.0397 g K_2SO_4.

$C_{20}H_{13}O_7N_4K_2$. Ber. K 15.4. Gef. K I. 14.55, II. 14.55.

Salze des Pikryl-α-naphthylamins.

Pikryl-α-naphthylaminkalium.

Löst man 1 g Pikryl-α-naphthylamin in 25 ccm Methylalkohol und 10 Tropfen methylalkoholischem Kali (20-prozentig), filtriert und fügt nun weitere 15 Tropfen des Alkalis hinzu, so erfüllt sich die Flüssigkeit nach einigem Stehen mit schwarzen, metallisch blaugrün schillernden, spießigen Krystallen, die das oben bezeichnete Salz in reiner Form darstellen. Es ist an der Luft vollkommen beständig und wird auch von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur allmählich zerlegt. Der Schmelzpunkt liegt über 230°, bei Temperaturen von 125—130° tritt keinerlei Veränderung bezw. Gewichtsverlust ein. Löslich in Alkohol und Aceton.

0.139 g Sbst.: 0.0302 g K_2SO_4. — 0.1597 g Sbst.: 20.4 ccm N (18°, 734 mm).

$C_{16}H_9O_6N_4K$. Ber. K 9.95, N 14.28.
Gef. » 9.76, » 14.24.

Ein unter den gleichen Bedingungen aus äthylalkoholischem Kali gewonnenes Salz zeigte genau die gleichen Eigenschaften und den gleichen Gehalt an Kalium.

0.1822 g Sbst.: 0.040 g K_2SO_4.

$C_{16}H_9O_6N_4K$. Ber. K 9.95. Gef. K 9.86.

Läßt man eine Benzollösung von Pikryl-α-naphthylamin unter den beim Pikrylanilin angegebenen Bedingungen in konz. äthylalkoholisches Kali (25-proz.) eintropfen, so beobachtet man auch hier ganz ähnliche Vorgänge wie dort. Durch Erwärmen der gelben Flüssigkeit kommt ein gelbes Salz zur Abscheidung, das sich aber wegen seiner gallertartigen Beschaffenheit nicht rein erhalten, bezw. von dem anhaftenden Alkali auch nur einigermaßen befreien ließ. Wir haben es so gut wie möglich abgesaugt, mit etwas Alkohol digeriert, schließlich auf Ton abgepreßt; es war dann auch leidlich haltbar, jedoch überstieg der Kaliumgehalt den des erwarteten Trikaliumäthylats um mehrere Prozent. Immerhin läßt der Versuch erkennen, daß auch Pikryl-α-naphthylamin unter geeigneten Bedingungen analog dem Pikrylanilin Alkoholat zu addieren vermag.

Pikryl-methyl-α-naphthylamin.

Wird Pikrylchlorid mit Methyl-α-naphthylamin kurze Zeit in Alkohol gekocht, so fällt beim Erkalten auf allmählichen Zusatz von Wasser das Additionsprodukt der Komponenten

$$(NO_2)_3 C_6 H_2 Cl, C_{10} H_7 . NH . CH_3$$

in fast schwarzen, langen Nadeln aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schöne, seidenglänzende, verfilzte, dunkelrote Nadeln vom Schmp. 94°.

0.1454 g Sbst.: 18.4 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{17} H_{11} O_6 N_4 Cl$. Ber. N 13.86. Gef. N 13.99.

Läßt man dagegen die alkoholische Lösung von Pikrylchlorid und Methyl-α-naphthylamin (2 Mol.) längere Zeit (2—3 Stdn.) unter Rückfluß sieden, so beginnt das Kondensationsprodukt schon während des Siedens in schwarzen Krystallkörnern auszufallen, beim langsamen Abkühlen der Flüssigkeit bildeten sich schwarze Täfelchen, die nach dem Umkrystallisieren den von Sudborough und Picton[1]) für Pikryl-methyl-α-naphthylamin angegebenen Schmp. 247° besaßen. Auch konnten wir ebensowenig wie die genannten Forscher eine Salzbildung in alkoholischem Kali beobachten.

Aus den eingangs dargelegten Gründen war es von Interesse, zu prüfen, ob die vorliegende Methylverbindung sich aus dem Pikryl-α-naphthylaminkalium durch Umsetzung mit Jodmethyl bilde. Da die Versuche zu keinem positiven Resultat führten — das Kaliumsalz blieb unverändert, oder es wurde Pikryl-α-naphthylamin zurückgebildet —, so haben wir unseren Zweck auf dem Umwege über das Silbersalz zu erreichen gesucht. Die alkoholische Lösung des Kaliumsalzes gab mit Silbernitrat einen schwarzbraunen Niederschlag, der, abgesaugt, in alkoholischer Suspension mit Jodmethyl behandelt, einen orangeroten Körper lieferte, der also nicht identisch mit der oben beschriebenen schwarzen Methylverbindung war, auch eine andere Zusammensetzung aufwies. Die nähere Verfolgung der Reaktion ergab, daß das vermeintliche Silbersalz aus einem Gemenge von Silber, Silberoxyd und dem fraglichen neuen Produkt bestand, Jodmethyl bei der Reaktion also unbeteiligt war. Die Bildung von metallischem Silber wies auf einen Oxydationsvorgang hin; tatsächlich fanden wir, daß die Lösung von Pikryl-α-naphthylamin in Benzol oder Alkohol durch Silberoxyd sehr leicht oxydiert wird. Auch ist es möglich, auf diesem Wege direkt die eben erwähnte, orangerote Verbindung zu erhalten; die Oxydation geht jedoch leicht weiter, wobei dann hellbraune Produkte von anderen Eigenschaften entstehen.

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1906**, II, 32.

Zur Gewinnung des roten Oxydationsproduktes verfährt man folgendermaßen: In die alkoholische Lösung von Pikryl-α-naphthylaminkalium läßt man unter Rühren die äquimol. Menge *n*-Silberlösung einlaufen, digeriert kurze Zeit bei Zimmertemperatur und säuert dann mit Essigsäure an behufs Entfernung etwa unveränderten Silberoxyds, das sich sonst durch Weiterführung der Oxydation unliebsam bemerkbar macht. Der Niederschlag wird nun abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, abgepreßt und mit Benzol wiederholt extrahiert. Beim Einengen des Benzol-Auszuges scheidet sich das Oxydationsprodukt als orangerote Krystallkruste neben rotem Öl ab; durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhält man bräunlich orangerote bis ziegelrote, haarfeine, verfilzte Nädelchen, die beim Verreiben stark elektrisch werden. Schmp. 296—297°. Löslich in siedendem Benzol und Chloroform, sehr schwer in Alkohol, Äther und Gasolin. In reiner konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz fast farblos, in nitrosehaltiger dunkelgrün; bei Gegenwart von Ätzalkali wird sie von Alkohol mit dunkelroter Farbe aufgenommen, die Lösung trübt sich auch bei starkem Verdünnen mit Wasser nicht, beim Ansäuern wird die Verbindung unverändert zurückgewonnen. — Dem Stickstoffgehalt nach scheint Pikryl-α-naphthylamin bei dem Prozeß 1 Atom Sauerstoff aufgenommen zu haben.

0.1515 g Sbst.: 20.8 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{16}H_{10}O_7N_4$. Ber. N 15.13. Gef. N 15.17.

Leider scheiterte der Versuch, die Molekulargröße zu bestimmen, an der Schwerlöslichkeit der Substanz. Die Untersuchung wird jedoch fortgeführt, um so mehr, als auch Pikrylanilin durch Silberoxyd, wenn auch weniger leicht, zu einem ähnlichen hochschmelzenden Körper oxydiert wird, der aus Xylol in prächtigen, metallisch glänzenden, rotbraunen Blättern vom Schmp. 278—280° krystallisiert.

Analog dem Pikrylanilin verhalten sich gegen alkoholisches Alkali scheinbar alle Pikrylamine, auch solche, die von primären und sekundären aliphatischen Basen sich ableiten. Wir prüften noch Pikryl-diäthylamin und Pikryl-dibenzylamin, $(NO_2)_3C_6H_2.N(CH_2.C_6H_5)_2$; beide lösen sich in alkoholischem Kali zunächst dunkelrot, mit zunehmender Konzentration des Alkalis hellt sich die Farbe mehr und mehr auf, indem sich aller Wahrscheinlichkeit nach auch hier die verschiedenen Alkoholat-Verbindungen bilden, mit deren Isolierung wir uns jedoch nicht weiter befaßt haben.

Bezüglich der Eigenschaften des bisher noch nicht dargestellten

Pikryl-dibenzylamins (Dibenzylpikramid)

aus Pikrylchlorid und Dibenzylamin, sei erwähnt, daß es aus Benzol oder Alkohol in feinen, gelben Nädelchen vom Schmp. 173° anschießt.

Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Aceton, weniger leicht in Äther.

0.2236 g Sbst.: 28.2 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{20}H_{16}O_6N_4$. Ber. N 13.72. Gef. N 14.01.

Salze vom 2.4-Dinitro-diphenylamin.

Dinitro-diphenylamin-monokaliummethylat.

½ g Dinitro-diphenylamin wurde in 15 ccm Methylalkohol durch einige Tropfen methylalkoholisches Kali (20-proz.) in Lösung gebracht und die dunkelrote Flüssigkeit in 6 ccm methylalkoholisches Kali filtriert. Nachdem die Lösung noch mit wenig Benzol versetzt worden war, fiel nach längerem Stehen das Salz in schwarzen, lebhaft violett schillernden Nadeln aus, die an der Luft bald ihren Glanz verlieren. Löslich in Alkohol und Aceton; in Wasser findet Zerfall unter Rückbildung von Dinitrodiphenylamin statt.

0.2602 g Sbst.: 0.0676 g K_2SO_4.

$C_{13}H_{12}O_5N_3K$. Ber. K 11.88. Gef. K 11.66.

In Äthylalkohol läßt sich auch ein rotes Salz erhalten, das jedoch ziemlich leicht löslich zu sein scheint und erst auf Zusatz von Benzol amorph zur Abscheidung kam. — In Propylalkohol entstand eine Kaliumverbindung, die leicht ölig ausfällt, bei geeigneter Konzentration der Lösung aber in derben, zu Drusen vereinigten, braunschwarzen Nadeln erhalten werden kann; die Verbindung ist sehr unbeständig und zerfällt an der Luft bald, indem sie die orangerote Farbe des Amins wieder annimmt.

Monokaliumisobutylat. Löst man Dinitrodiphenylamin (½ g) in Isobutylalkohol (15 ccm) durch Hinzufügen von isobutylalkoholischem Kali, so fällt bei Gegenwart von überschüssigem Alkali ein schwarzes, metallglänzendes Salz in mikroskopisch kleinen Nädelchen aus; auch diese Alkoholat-Verbindung geht an der Luft leicht wieder in das Amin zurück.

0.2091 g Sbst.: 0.051 g K_2SO_4.

$C_{16}H_{18}O_5N_3K$. Ber. K 10.51. Gef. K 10.95.

Wie schon Witt[1]) beobachtet hat, löst sich *p*-Nitro-diphenylamin in alkoholischem Kali mit roter Farbe, ein Zeichen, daß auch bei einer Nitrogruppe noch Alkoholat-Bildung möglich ist. Im Gegensatz zum Trinitrodiphenylamin (Pikrylanilin) läßt sich weder beim Mono-, noch beim Dinitroderivat auch in konzentriertestem alkoholischem Kali eine Aufhellung der Farbe der Lösungen, d. h. die Bildung einer gelben Alkoholat-Verbindung beobachten.

Bei der Alkylierung verliert 2.4-Dinitrodiphenylamin die Fähigkeit Alkoholat zu binden; weder Methyl-, noch Äthyl-dinitro-diphenylamin, $(NO_2)_2.C_6H_3.N(C_2H_5).C_6H_5$, werden von alkoholischem Kali

[1]) Diese Berichte **11**, 757 [1878].

angegriffen, krystallisieren vielmehr auch aus stark alkalischen Lösungen unverändert aus, sofern man nicht zum Sieden erhitzt hat; in letzterem Falle färben sich die Lösungen wohl dunkel, indem Alkali jedoch spaltend (siehe unten), event. reduzierend wirkt.

Dieselbe Indifferenz gegen Alkali zeigt auch Dimethyl-2.4-dinitranilin, $(NO_2)_2C_6H_3.N(CH_3)_2$, in kalter alkoholischer Lösung. Als wir eine warme Benzollösung dieses Amins in 20-prozentiges alkoholisches Kali einlaufen ließen, färbte sich diese schön rot; über Nacht war ein Kaliumsalz in braunen, blättrigen Krystallen ausgefallen, das explosiv, bei näherer Untersuchung aber als Dinitrophenolkalium sich erwies. Unter den angeführten Bedingungen hatte das Alkali also bereits eine Spaltung des Dimethyl-dinitranilins in Dinitrophenol und Dimethylamin herbeigeführt. Arbeitet man ganz in der Kälte, so krystallisiert das Amin als solches wieder aus.

Monomethyl-2.4-dinitranilin, $(NO_2)_2C_6H_3.NH.CH_3$, vermag dagegen in konzentriertem alkoholischem Kali wiederum ein Salz zu bilden. Die gelbe alkoholische Lösung des Amins färbt sich mit alkoholischem Kali sofort rot, aber auch bei großem Überschuß an Alkali kommt das Dinitranilin unverändert wieder zur Abscheidung. Läßt man dagegen eine konzentrierte Benzollösung der Nitroverbindung in 20-prozentiges alkoholisches Kali eintropfen, so fällt alsbald ein Salz aus als fein verteiltes, amorphes, schwarzrotes Pulver mit violettem Reflex, das sehr unbeständig ist; in Berührung mit Alkohol wird es sofort wieder hellgelb unter Regenerierung des Amins.

Alkoholat-Verbindungen von Trinitrobenzolen.

Fügt man zur alkoholischen Lösung von Trinitrobenzol oder -toluol alkoholisches Kali, so wird die anfangs intensiv rote Lösung des Monoalkoholats auf weiteren Zusatz von konzentriertem Alkali heller, büßt ihre Farbintensität mehr und mehr ein und erscheint schließlich bräunlichgelb bis rotgelb, indem jetzt aller Wahrscheinlichkeit nach das Trialkoholat entsteht. Ein derartiges Salz, das

symm. Trinitrobenzol-trikaliumpropylat

haben wir, wenn auch nicht in vollkommen reinem Zustand, isolieren können. 1 g Trinitrobenzol, gelöst in möglichst wenig Propylalkohol, wurde mit reichlichem Überschuß an propylalkoholischem Kali (10-prozentige Lösung) zusammengebracht. Die anfangs tiefrote Lösung wurde bald hell und lieferte ein fein verteiltes, rotes Salz, das sich sehr unbeständig erwies und ebensowenig wie die Tripropylalkoholate des Prikrylanilins einem weiteren Reinigungsverfahren unterzogen werden konnte. Das möglichst schnell abgesaugte abgepreßte und im Exsiccator getrocknete Produkt wies naturgemäß noch

einen zu hohen Kaliumgehalt auf, immerhin deutet derselbe aber auf die Aufnahme von 3 Mol. Alkoholat hin.

0.1415 g Sbst.: 0.0798 g K_2SO_4.

$C_{15}H_{24}O_9N_3K_3$. Ber. K 23.07. Gef. K 25.32.

Aus 2.4.6-Trinitro-toluol entstand auf dem gleichen Wege ebenfalls ein amorphes, rotes Produkt in propylalkoholischem Kali, das an der Luft unter Aufnahme von Kohlensäure bald zerfiel. Eine sofort mit trocknem, von Kohlensäure befreitem Luftstrom bis zur Gewichtskonstanz behandelte Probe besaß einen Kaliumgehalt, der ungefähr in der Mitte zwischen dem einer Di- und einer Tripropylat-Verbindung lag; trotz aller Vorsicht enthielt das Produkt auch bereits Alkalicarbonat. Der Umstand, daß diese Alkoholat-Verbindungen beim Versuche, sie zu trocknen, bereits bei 50—60° verpuffen, ja zuweilen schon im Exsiccator beim Evakuieren heftig explodieren, ließ uns von weiteren Versuchen mit ihnen abstehen um so mehr, als die mitgeteilten Beobachtungen wohl zur Genüge dartun, daß bei den Trinitrobenzolen ähnliche Verhältnisse wie bei den Pikrylaminen obwalten.

---

247. Otto Ruff: Über einen elektrischen Vakuumofen.

[Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 20. April 1910.)

Es sind in letzter Zeit wiederholt Öfen erwähnt oder beschrieben worden, in denen schwer schmelzbare Metalle im Vakuum bezw. unter Ausschluß von Luft auf elektrothermischem Wege aus ihren Oxyden dargestellt oder als Pulver zu kompakten Metallen eingeschmolzen worden sind. So erwähnte Werner von Bolton Apparate, in denen er Tantal, Niob und Vanadin aus ihren niederen Oxyden durch Widerstandserhitzung in hohem Vakuum erzeugte [1]); Wartenberg beschrieb einen Apparat zum Erhitzen und Schmelzen von Wolfram unter der Wirkung von weichen Kathodenstrahlen [2]) und einen Widerstandsofen mit Wolframrohr zur Bestimmung der Schmelzpunkte einiger besonders schwer schmelzbarer Stoffe [3]); zuletzt berichteten Weiß und seine Schüler [4]) von einem Vakuumofen, in dem sie Zirkonium- und Wolframpulver, das zu Stäben gepreßt war, im Lichtbogen einschmolzen.

---

[1]) Ztschr. für Elektrochemie **11**, 45—51.

[2]) Diese Berichte **40**, 3287—3291 [1907].

[3]) Verhandl. d. Deutsch. Physik. Ges. **12**, 121 [1910].

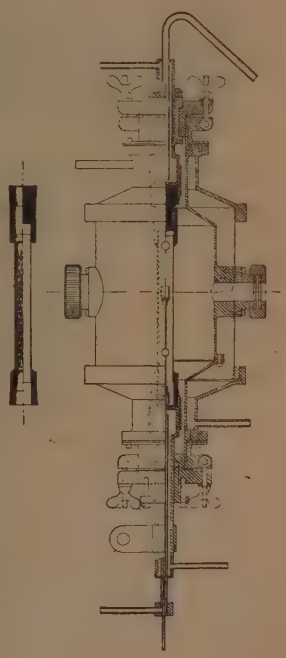
[4]) Ztschr. für anorgan. Chem. **65**, 248 [1910].

Auch wir sind schon seit einigen Jahren mit dem Bau derartiger Apparate beschäftigt und nach mancherlei Versuchen schließlich zu einer Ofenform gekommen, die um ihrer Handlichkeit und vielseitigen Verwendbarkeit willen das Interesse weiterer Kreise finden dürfte und in unserem Institut schon seit über Jahresfrist dauernd im Gebrauch ist. Wir verwenden den Ofen entweder als Kohlerohr-Widerstandsofen oder als Lichtbogenofen [1]).

Als

Kohlerohr-Widerstandsofen

ist er in beistehender Zeichnung dargestellt. Die Zeichnung bringt die wichtigsten Einzelheiten des Ofens in der Form zum Ausdruck, daß Messing- und Bronzeteile einfach, Eisen doppelt schraffiert, Kohle schwarz angelegt und Dichtungen punktiert gezeichnet sind; sie gibt in der linken Hälfte einen Schnitt durch die Mitte, in der rechten Hälfte die Aufsicht. Das Wesentlichste an dem Ofen ist das für Widerstandserhitzung bestimmte Kohlerohr und dessen bewegliche Befestigung, indem dieses der Hauptzeichnung nach aus drei Teilen zusammengesetzte Rohr in seinem oberen Teil an einem dicht aufgeschliffenen Kohlestöpsel entlang verschiebbar angeordnet ist. Die bewegliche Befestigung des Rohres zeigen wir in der seitlichen Skizze nochmals in etwas abgeänderter Form; statt des Stöpsels, an dem sich das Rohr entlang schiebt, findet die gezeichnete Hülse Verwendung, welche das Rohrende aufnimmt. Es bietet diese Anordnung einige wesentliche Vorteile; aber da wir sie in längerem Gebrauch noch nicht hinreichend erprobt haben, beschränken wir uns bei den nachstehenden Ausführungen auf die nähere Beschreibung der Stöpseleinrichtung.



Der mittlere Teil des Rohres, welcher durch den elektrischen Strom erhitzt werden soll, ist 180 mm lang, bei 24—25 mm äußerem und 22 mm innerem Durchmesser. Er wird durch Abdrehen eines Kohlenrohres bester

[1]) Der Ofen mit Zubehör wird von dem Mechaniker Paul Geselle, Techn. Hochschule, Danzig-Langfuhr, gefertigt.

Qualität und gleichmäßiger Rundung von 30 mm äußerem und 22 mm innerem Durchmesser hergestellt. In der Wandstärke unter 1 mm herunterzugehen, empfiehlt sich keinesfalls, da sonst die mechanische Widerstandsfähigkeit des Rohres zu gering wird. Besser ist es, die Wandung des Rohres erforderlichenfalls mit beiderseits zugespitzten Schlitzen[1]) netzartig zu durchbrechen, wie dies bei dem seitlich gezeichneten Rohr angedeutet ist. Die Schlitze lassen sich mit einer schnell rotierenden Carborundumscheibe von 3 mm größter Dicke und 2.5 cm Durchmesser bei einiger Übung leicht in kurzer Zeit einschleifen. Vier bis fünf Schlitze auf dem Rohrdurchmesser dürften genügen, mehr anzubringen, ist der Zerbrechlichkeit solcher Rohre wegen kaum ratsam.

Damit die Temperatur des Rohres und die der im Ofenrohr zu erhitzenden Objekte gemessen werden kann, und damit Vorgänge daselbst von außen verfolgt werden können, erhält auch jedes nicht durchbrochene Rohr in seinem oberen Teil, dem Fenster gegenüber, wenigstens einen Schlitz, der beiderseits spitz zulaufend an seiner breitesten Stelle 3.5 mm weit ist. Die Rohrwandung läßt man dann an dieser Stelle des Durchmessers etwas dicker stehen, damit die Stromdichte daselbst nicht zu hoch wird. (Bei 23 mm mittlerem Durchmesser des Rohres u. a Millimeterdicke des übrigen Rohrteiles sei die Dicke des Rohres an der breitesten Stelle des Schlitzes $= a \frac{23\pi}{23\pi - 3.5}$ mm. Die Verstärkung läßt man nach beiden Seiten gleichmäßig abnehmend verlaufen.)

Derartige Rohre erhitzen den Kohletiegel in ihrem Innern bei Belastung mit zirka

	bei 2 mm Stärke	bei 1 mm Stärke	durchbrochen
200 Amp.	15 V. auf ca. 1000°	ca. 17 V. ca. 1250°	18 V. 1300°
300 »	19 » » » 1300°	» 23 » » 1650°	25 » 1850°
400 »	23 » » » 1550°	» 28.5 » » 1950°	30 » 2150°
500 »	25.5 » » » 1700°	» 33.5 » » 2220°	34.5 » 2370°
600 »	26.5 » » » 1850°	» 38 » » 2450°	38.5 » 2600°
700 »	28 » » » 2000°	» 41 » » 2650°	650 Amp. 40 » 2700°

Die Stromzuführungen zu unserem Ofen haben wir nur für ca. 700 Amp. max. eingerichtet und wählen daher die Rohrstärken entsprechend der gewünschten Temperatur; die von uns am häufigsten verwendeten Rohre haben $1-1\frac{1}{2}$ mm Wandstärke. Temperaturen von 2700—2800° stellen so ziemlich die Grenze dessen dar, was in Kohlenrohren überhaupt erreichbar sein dürfte, da die Verdampfung des Kohlenstoffes und damit auch die Abnutzung des Rohres bei diesen Temperaturen schon so stark werden, daß in kurzer Zeit eine der die Schlitze verbindenden Leisten durchbricht; infolgedessen steigert sich auch an den übrigen Stellen desselben Rohrquerschnittes die Stromintensität und veranlaßt rasch ein vollständiges Durchbrennen des Rohres über den ganzen Querschnitt hin. Freilich war bei unseren bisherigen Ver-

---

[1]) Die Schlitze müssen beiderseits spitz zulaufen, damit die zwischen stehenbleibenden Stege eine gleichmäßige Verteilung der Stromlinien ermöglichen.

suchen eine Erneuerung dieser Heizrohre und auch der nicht durchbrochenen aus solchen Gründen nur in den selteneren Fällen erforderlich — gewöhnlich nur deshalb, weil die Rohre durch Anspritzen von Schmelzfluß aus dem Tiegel Schaden genommen hatten, oder weil sie beim Einsetzen oder Herausnehmen durchgebrochen worden waren. Es passiert dies leicht bei öfter gebrauchten Rohren; denn die Rohre werden bei öfterem Erhitzen auf höhere Temperaturen brüchig, indem deren feinkörniger Kohlenstoff in grob krystallinen Graphit übergeht; auch wird ihre Wandung bei jedem Versuch etwas dünner.

An das Kohlerohr schließen sich oben und unten dickwandigere, auf beiden Seiten abgedrehte[1]) Kohlemuffen an; die obere dient zur Führung des Kohlestöpsels, durch den der Strom dem Rohr zugeleitet wird, und wird ebenso wie die untere über das dünnwandigere Heizrohr einfach übergeschoben. Sowohl die Außenseite der unteren Muffe als auch der untere Teil des Stöpsels sind konisch ausgebildet und stark verkupfert und werden durch Eisenmuttern auf die wassergekühlten Eisenköpfe der Stromzuführungen fest aufgepreßt. Es ist dies eine für die Haltbarkeit des Ofens sehr wesentliche Voraussetzung, da jeder schlechte Kontakt der verhältnismäßig kleinen Berührungsfläche wegen bei stärkerem Strom unvermeidlich Lichtbogenbildung und damit eine Verletzung sowohl des Eisenkopfes wie auch des Kupferüberzuges auf der Kohle nach sich zieht.

Sobald Stromschwankungen derartige Schädigungen anzeigen, muß der Ofen sofort ausgeschaltet und in Ordnung gebracht werden.

Eine Lichtbogenbildung muß auch zwischen der oberen Muffe des Kohlerohres und dem Kohlestöpsel möglichst ausgeschlossen bleiben, da anderenfalls infolge Transport von Kohlenstoff vom Stöpsel auf die Muffe und umgekehrt an der betreffenden Stelle Vertiefungen auf der einen Seite und Erhöhungen auf der anderen Seite entstehen, die die Wiederentfernung des Kohlestöpsels aus der Muffe nach Beendigung des Versuchs unmöglich machen. Damit bei Eintritt solcher Zufälligkeiten nicht immer das ganze Rohr erneuert werden muß, sondern nur der jeweils verletzte Teil, haben wir die Dreiteilung des Rohrs eingeführt. Das Festbrennen des Stöpsels an der Muffe haben wir so gut wie vollständig dadurch vermeiden gelernt, daß wir auch den Stöpsel aus 2 Teilen fertigten, dem unteren zylindrischen, der aus einem Stück unbearbeiteter Lichtbogenkohle gefertigt ist und dem konischen oberen, der aus einem massiven Kohlezylinder gedreht ist. Wenn man nämlich den Kohlestöpsel aus einem Stück dreht, so wird der zylindrische Teil, der aus dem innersten Teil des Kohlezylinders stammt, zu weich und zu wenig widerstandsfähig, da die Kohlezylinder nach innen zu durchweg weit weicher sind, als an der Oberfläche; der geringeren Härte geht aber auch eine geringere Leitfähigkeit parallel, die ihrerseits wieder einen größeren Übergangswiderstand an der Oberfläche des fertigen Stöpsels nach sich zieht. Die beiden Teile des Stöpsels sind mit einem Kohlekitt, bestehend aus 90 Teilen Pudergraphit, 10 Teilen Puderzucker und etwas Wasserglaslösung zusammengefügt.

---

[1]) Sie müssen beiderseits abgedreht werden, um nach innen wie nach außen gleichmäßige Beschaffenheit zu erhalten, da sie anderenfalls leicht springen (s. a. unten).

Die Stromzuführung zu dem Kohlerohr erfolgt durch die beiden oben und unten mit Stopfbüchsendichtung in den Ofen eingeführten, starkwandigen Kupferrohre, denen im Innern des Ofens auf breiter Kupferunterlage Köpfe aus Eisen aufgesetzt sind. Die Rohre und ihre Köpfe sind mit Wasserkühlung versehen, wie dies aus der Zeichnung gut zu ersehen ist. Durch das untere Rohr ist außerdem ein Kupferrohr hindurchgeführt, das erlaubt, einerseits Gase beliebiger Art in das Kohlerohr zu führen, andererseits auch dazu dienen kann, einen isoliert eingesetzten Metalldraht bis zu dem in den Ofen isoliert eingesetzten Kohletiegel oder Metallstift zu führen, damit man z. B. bei Schmelzpunktsbestimmungen und ähnlichen Beobachtungen Bestimmungen des elektrischen Widerstands der zu erhitzenden Stoffe auszuführen in der Lage ist.

Der ganze Ofen besitzt einen doppelwandigen Messingmantel mit Wasserkühlung, der zum größeren Teil aus einem einzigen Gußstück gefertigt ist. Der Mantel besitzt, damit man auch außerhalb des Kohlerohrs Gase nach Belieben zu- oder abführen kann, 2 Auslässe mit Hähnen, die in der Zeichnung durch kleine Kreise oben und unten nur angedeutet sind, da sie vor bezw. hinter dem Schnitt des Ofens liegen. Der Mantel ist von 2 gegenüber liegenden Fenstern durchbrochen; deren Verschluß ist durch geschliffene Quarzgläser bewerkstelligt worden, da gewöhnliche Fenstergläser zu leicht springen; deren Dichtung erfolgt durch Gummiringe.

Bei dem Betrieb des Ofens hat sich die elektrische Einrichtung unseres Instituts ausgezeichnet bewährt. Wir erhalten den elektrischen Strom von der Zentrale mit 220 Volt Spannung und maximal 330 Amp. und formen ihn in einem Gleichstrom-Motor-Gleichstrom-Generator in Strom von 10—80 Volt Spannung um mit maximal 1000 Amp. bei 50 Volt. Wir erreichen eine feine Abstufung der Spannung innerhalb des genannten Bereiches durch eine passend gewählte Feldregulierung sowohl des Motors wie auch des Generators und sind in der Lage, unter Vermeidung jeglichen besonderen Widerstands im Generatorstromkreis beliebige Spannungen bis auf Bruchteile eines Volts durch Regulierung der Maschine selbst einzustellen.

Zum Auspumpen des Ofens benutzen wir eine doppelt rotierende Ölluftpumpe, welche bei 250 Umdrehungen in der Minute unseren etwa 3 l haltenden Ofen, sofern er vollkommen dicht ist, in 3 Minuten bis auf 3 mm Quecksilbersäule evakuiert.

Zur Messung der Temperatur benutzen wir ein Wannersches Pyrometer, mit Hilfe dessen wir durch das Quarzglasfenster und den Schlitz des Kohlerohrs hindurch das Innere des Kohlerohrs bezw. die daselbst befindlichen Kohletiegel anvisieren. Es sind somit alle Voraussetzungen für die Herstellung der Temperatur eines schwarzen Körpers und damit auch für eine einwandfreie Messung dieser Temperatur auf optischem Wege erfüllt. Das Innere des Rohrs zeigt (auch bei sehr gutem Vakuum) eine höhere Temperatur als das Äußere, und

zwar ist der Unterschied um so größer, je höher die Ofentemperatur selbst ist; so daß man z. B. außen noch 2200° ablesen kann, während im Innern die Temperatur schon 2700° erreicht hat[1]).

Im übrigen vollzieht sich die Arbeit an dem Ofen recht einfach. Nachdem man das zu erhitzende Material in der unten beschriebenen Weise auf dem Eisenkopf der unteren Stromzuführung festgemacht hat, wird das Heizrohr und dessen obere Muffe darübergesetzt und nun das Ganze von unten in den Ofen eingeschoben und festgeschraubt. Nun wird von oben her auch die obere Stromzuführung, auf deren Eisenkopf der Kohlestöpsel befestigt worden ist, vorsichtig eingeführt und zwar derart, daß der Stöpsel das ein wenig erweiterte Loch der oberen Muffe erreicht. Es gelingt dies leicht, wenn alles zentrisch montiert ist, da sowohl die obere wie die untere Stromzuführung in den angesetzten Ofenhälsen eine zentrische Führung haben. Dies ist aber gleichzeitig auch die gefährlichste Arbeit für das Rohr. Man hat dabei noch zu beachten, daß der Schlitz des Kohlerohres einem der beiden Fenster gegenüber zu liegen kommt. Nachdem man die Luft aus dem Ofen ausgepumpt, die Wasserkühlung in Gang gebracht und dann den Strom eingeschaltet hat, verfolgt man mit dem »Wanner«-Pyrometer die Temperatur der Rohrinnenwand oder des Tiegels und steigert die Stärke des elektrischen Stroms so lange, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist. Die Einstellung der Temperatur des Rohres auf die gewählte Stromstärke erfolgt fast augenblicklich, so daß Temperaturen von 2000—2700° in wenigen Minuten erreicht und durch Nachregulieren auch aufrecht erhalten werden können. 2000—2200° kann der Ofen stundenlang vertragen, ohne Schaden zu nehmen. Geht man aber mit der Temperatur höher, dann wird bei längerer Versuchsdauer die obere Stromzuführung leicht zu heiß; es bildet sich zwischen ihr, die isoliert ist, und dem nur wenige Millimeter entfernten Mantel des Ofens ein Lichtbogen, der, wenn der Heizstrom nicht sofort abgestellt wird, ein Durchbrennen selbst des Ofenmantels veranlassen kann. Wir wollen versuchen, um dies zu vermeiden, den Hals des Ofens bei einem Neubau etwas weiter zu gestalten. Immerhin haben wir dem Ofen Temperaturen bis ca. 2700° bis etwa 20 Minuten zugemutet, ehe der beschriebene Unfall sich ereignete.

Die kohlende Wirkung der Ofenatmosphäre ist selbst bei hohen Temperaturen, vorausgesetzt, daß das Vakuum gut ist, nur unbedeutend.

---

[1]) Die Abkühlung der äußeren Rohrwand dürfte auch bei dieser hohen Temperatur nur zum kleinsten Teil auf die daselbst stärkere Verdampfung des Kohlenstoffs zurückzuführen sein, vielmehr fast allein in der daselbst stärkeren Wärmestrahlung ihren Grund haben.

Wolframpulver mit einem Kohlenstoffgehalt von 0.73 % C (0.5431 g Sbst.: 0.0145 g CO_2), das in einem Kohletiegel in dem Ofen ¼ Stunde lang bei 2450—2550°, d. h. bis zu beginnendem Sintern erhitzt worden war, hatte in dieser Zeit nur 0.58 % Kohlenstoff aufgenommen (es ergaben 0.3334 g Sbst. 0.0160 g CO_2, entsprechend 1.31 % C), während es in wenigen Sekunden ca. 10 % (0.1316 g Sbst. ergaben 0.0472 g CO_2, entsprechend 9.78 % C) Kohlenstoff band, wenn es, im Kohletiegel auf etwa 2650° erhitzt, zum Schmelzen kam. Eine stärkere Kohlung der von uns im Ofen erhitzten Metalle beobachteten wir bei gutem Vakuum eigentlich nur, wenn die Metalle in direktem Kontakt mit dem Kohlenstoff des Tiegels oder Heizrohrs selbst schmolzen. Leider lassen sich Kohletiegel nicht vermeiden bei all den Versuchen, bei denen eine Substanz in einem Gefäß über etwa 2200° erhitzt werden muß. Die sogenannten feuerfesten Stoffe, Kalk, Magnesia und Tonerde erwiesen sich in unserem Ofen als merkwürdig wenig feuerfest (s. u.), und Wolfram bot dem Kohlenstoff gegenüber keinerlei Vorzüge. Bei den in Frage kommenden hohen Temperaturen ist das Wolfram nur noch flüchtiger denn der Kohlenstoff.

Verwendung des Ofens.

Wir haben den Ofen bis jetzt benutzt zum Ausglühen von Metallstäbchen, zur Beobachtung des Verhaltens einiger besonders schwer schmelzbarer Stoffe bei höheren Temperaturen, zu einer Untersuchung der Beständigkeit des Siliciumtetrafluorids gegenüber Kohlenstoff und sind mit Beobachtungen über die Löslichkeit von Kohlenstoff in Eisen bis zur Siedetemperatur des Eisens zurzeit beschäftigt. Von den Erfahrungen, die wir bei der Anordnung dieser Versuche gesammelt haben, sei nachstehend einiges mitgeteilt.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Walter Martin haben wir in unserem Ofen 96—97-prozentiges Vanadin aus Vanadintrioxyd durch Reduktion mit Kohlenstoff dargestellt. Das Trioxyd wurde mit Kohlepulver und Stärkekleister zu Stäben geformt, im Ofen erst zu gesintertem Metall reduziert und dieses dann im Lichtbogen niedergeschmolzen. Die Stäbe wurden zu dem Zweck zentrisch im Ofen angeordnet, indem in das im unteren Eisenkopf befindliche Loch ein Stift eingesetzt wurde, über den wir ein Magnesiaröhrchen schoben, das seinerseits nun den Metallstab zu halten hatte. Wir fanden es dabei als sehr wesentlich, daß der Metallstab von dem Eisenkopf durch eine Zwischenlage von Magnesia isoliert wurde, da er sich anderenfalls schon bei Temperaturen von 1800—2000° an der Leitung des Stroms ebenso wie das Kohlerohr beteiligte, indem der Strom

von seinem Ende durch die hoch erhitzte Luft wieder zum Kohlerohr überging.

Das Einschmelzen der gesinterten Metalle im Lichtbogen geschah in demselben Ofen, nachdem er, wie unten beschrieben, entsprechend umgebaut worden war.

Unsere Untersuchung einiger feuerfester Materialien, welche wir gemeinschaftlich mit Hrn. Otto Goecke durchführten, galten zunächst weniger der Ermittlung von Schmelzpunkten in absoluten Werten für die reinen Materialien, als der Ermittlung des Verwendungsbereiches unseres Ofens. Wir stellten sie in der Weise an, daß wir auf oder in einem Kohlentiegelchen, das von einem auf der unteren Elektrode aufgesetzten Stift getragen war und sich direkt hinter dem Schlitz des Heizrohres befand, die betreffende Substanz in Form kleiner Kegelchen erhitzten.

Zur Temperaturablesung benutzten wir die Temperatur des Tiegels hinter dem Schlitz, die von derjenigen der inneren Rohrwandung meist schon nach wenigen Sekunden nur noch um ca. 50° entfernt war; als Schmelzpunkt nahmen wir das Umsinken des Substanzkegels; so fanden wir für reines Platin als Schmelztemperatur im Mittel von 3 bis 2 Versuchen 1745—1755°; für technisches Molybdän 2110°; für Iridium 2210—2225°, für Kaolin 1912—1915° und für reines Wolfram (99.2 %) 2575°. Letzteres war in zwei anderen Versuchen bei 2562° noch nicht gesintert, bei 2675° völlig geschmolzen. Das schwerst schmelzbare Material, welches wir in unserem Ofen hatten, ohne es völlig schmelzen zu können, war metallisches Titan mit ca. 5 % Kohlenstoff. Es war nach dem Erhitzen bis auf 2700° nur an der Spitze des Kegelchens oben etwas angeschmolzen.

Besonders merkwürdig waren bei dieser Versuchsreihe unsere Beobachtungen am Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd und Calciumoxyd. Dieselben fanden wir viel leichter flüchtig und schmelzbar, als wir nach den vorliegenden Literaturangaben vermuten durften. Ihre Flüchtigkeit war schon unterhalb ihrer Schmelztemperatur so groß, daß bei geringem Druck im Ofen und bei Verwendung kleinerer Substanzmengen ein Schmelzen überhaupt nicht beobachtet werden konnte. Erst als wir bei Atmosphärendruck und in Stickstoff-Atmosphäre arbeiteten, konnten wir, wenigstens bei Aluminiumoxyd und Kalk ein Schmelzen erzielen.

Das Aluminiumoxyd verdampfte bei 5 mm Druck im Ofen schon wenig über 1900° so lebhaft, daß z. B. bei etwa 1960° ca 0.5 g Tonerde schon in wenigen Minuten verschwanden. Der Aluminiumoxyd-Dampf wurde durch den Kohlenstoff des Heizrohres teils zu Aluminium, teils zu Carbid reduziert, teils verdichtete sich das Oxyd wieder als

solches an den kühleren Ofenteilen. In Stickstoff-Atmosphäre beobachteten wir eine Krümmung des Oxydkegels bei 1965°; bei 2065° war er zu einer dünnen Flüssigkeit zusammengeschmolzen. Wurde dann sofort abgekühlt, so ließ sich feststellen, daß das geschmolzene Oxyd nur oberflächlich Carbid aufgenommen hatte.

Ähnliche Beobachtungen machte 1869 Gaudin, der Schmelzen und Sieden des Aluminiumoxyds schon im Knallgasgebläse beobachtet hatte[1]), während Moissan die Verflüssigungstemperatur des Oxyds in seinem Ofen zu 2250° schätzte[2]).

Das Calciumoxyd begann bei 5 mm Druck im Ofen schon gegen 2000° lebhaft zu verdampfen und war trotz Steigerung der Temperatur des Ofens und des Tiegels bis auf 2260° nicht zum Schmelzen zu bringen. Als wir es aber in Stickstoff von Atmosphärendruck erhitzten, bedeckte es sich bei etwa 2035° mit einem dichten Filz feiner, stark lichtbrechender und nach dem Erkalten sehr zerbrechlicher Nadeln, unter denen es bei dieser Temperatur vollständig dicht zusammensinterte. Das Auftreten der Nadeln verhinderte eine genauere Bestimmung der Schmelztemperatur. Die Nadeln bestanden aus reinem Calciumoxyd. Das Entstehen einer ähnlichen Kalkform beobachtete Jauve in Carbidöfen, wenn die Erhitzung in diesen zu dem Zeitpunkt unterbrochen wurde, wenn die Carbidbildung begann[3]).

Das Magnesiumoxyd begann gleichfalls schon von etwa 2000° ab sich erheblich zu verflüchtigen und war weder unter vermindertem Druck, noch bei Atmosphärendruck bis auf ca. 2400° Tiegeltemperatur zum sichtbaren Schmelzen zu bringen, indem es bei diesen hohen Temperaturen ähnlich den beiden anderen Substanzen das Leidenfrostsche Phänomen zeigte. Wohl aber erwies sich das Magnesiumoxyd, welches wir in Stickstoff von Atmosphärendruck bis auf 2100° erhitzt hatten, als durchscheinend krystallinisch, äußerlich gerundet. Es verdampfte bei dieser Temperatur aber so schnell, daß sein Dampfdruck schon bei dieser Temperatur Atmosphärendruck wohl überschritten haben dürfte. Unsere Beobachtungen bestätigten diejenigen von Arndt[4]) vollkommen; nur dürfte die von diesem angenommene Schmelztemperatur des Magnesiumoxyds mit 2500° viel zu hoch gegriffen sein; denn selbst unsere Beobachtungen stellen noch Maximalwerte dar, da wir meist nur die Tiegeltemperaturen ablesen konnten, während die Temperatur der verdampfenden und schmelzenden Substanzen selbst, infolge Aufnahme von Verdampfungs- bezw. Schmelzwärme, jedenfalls immer etwas niedrigere waren. Es wird unser Bemühen sein, diese Verhältnisse noch weiter klarzustellen.

[1]) Compt. rend. **69**, 1342 [1869]. [2]) Compt. rend. **119**, 935 [1893].
[3]) Compt. rend. **132**, 1117 [1905]. [4]) Chem.-Ztg. **30**, 211 [1906].

Wir machten auch Versuche, die elektrische Leitfähigkeit derartiger Oxyde vor ihrem Schmelzen zu bestimmen, und es ging dies bei folgender Versuchsanordnung:

Von dem im Heizrohr isoliert befestigten Kohletiegel und dessen Kohlestift führte durch das Kupferrohr der unteren Stromzuführung hindurch ein durch Porzellanröhrchen isoliert gehaltener Eisendraht nach außen. Über dem Tiegel war ein dünner Kohlestift angeordnet, der auf der zu erhitzenden Substanz auflag und mittels einer Führung im oberen Teil des Kohlerohres sich frei auf und ab bewegen konnte; es konnte also der Meßstromkreis durch Verbindung einerseits mit dem Eisendraht, andererseits mit der Stromzuführung für das Heizrohr geschlossen werden. Als Stromquelle konnte nur ein niedrig gespannter Wechselstrom Verwendung finden, da auch im Innern des Heizrohres durch den Kohlestift und Kohletiegel hindurch, trotz deren Isolierung vom Ofen selbst am unteren Ende, Gleichstrom erheblicher Spannung läuft. Den Wechselstrom erzeugten wir uns durch Verbindung zweier kleiner Induktorien; zum Fernhalten des Gleichstroms vom Wechselstromkreis war in den letzteren noch ein Kondensator möglichst hoher Kapazität eingeschaltet worden. Es war auf diesem Wege in völlig befriedigender Weise möglich, den Heizstrom von der Meßbrücke und den Meßinstrumenten fernzuhalten und zu beobachten, daß im Augenblick des Schmelzens der Widerstand des Materials einen außerordentlich steilen Abfall zeigte, worauf bereits Kurt Arndt bei anderer Gelegenheit ausführlich hingewiesen hat.

Was schließlich unsere Untersuchung der Beständigkeit des Siliciumtetrafluorids gegenüber dem Kohlenstoff anlangt, so war das Ergebnis unserer Versuche insofern ein rein negatives, als sich das Siliciumtetrafluorid auch bei den höchsten Temperaturen als dem Kohlenstoff gegenüber indifferent erwies. Es gelang uns nicht, ein Reduktionsprodukt des Siliciumtetrafluorids — etwa Silicium oder Siliciumdifluorid — zu beobachten, trotzdem wir unsere Versuche noch in der Weise erweiterten, daß wir das Siliciumflorid durch ein Kohlerohr trieben, in dem zwischen kieselsäurefreien Elektroden ein Lichtbogen brannte. Diese große Widerstandsfähigkeit des Siliciumtetrafluorids war für uns um so überraschender, als wir eine Beobachtung von St. Claire Deville durchaus bestätigt gefunden hatten, nämlich daß bei Weißglut Silicium mit Siliciumtetrafluorid reagiert, vorübergehend offenbar Siliciumdifluorid oder ähnliches bildend, um sich beim Abkühlen der Gase später wieder als solches auszuscheiden. Wir haben eben mit Rücksicht auf diese Beobachtung bei unseren Versuchen dafür Sorge getragen, stets möglichst kieselsäurefreie Kohlerohre und Elektroden zur Verwendung zu bringen.

Um unseren Ofen als

Lichtbogenofen

benutzen zu können, ersetzen wir die obere und die untere Stromzuführung zum Heizrohr durch wassergekühlte Elektroden. Die untere haben

wir, mit einer Drehspindel versehen, im Ofen befestigt; sie läßt sich durch Eindrehen in den Ofen höher und tiefer stellen. Um trotz des Drehens die Zufuhr von Kühlwasser zur Elektrode sicher zu stellen, verbinden wir die nach unten hin stark verlängerte Elektrode durch ein weitgebohrtes Kugelgelenk mit einem zweiten Kupferrohr und stecken durch dieses und das Kugelgelenk hindurch bis in den Elektrodenkopf hinein ein dünneres Rohr, das der Wasserzuführung dient; dem Wasserablauf dient der Raum zwischen den inneren und den äußeren Rohren. Die obere Elektrode isolieren wir in gleicher Weise, wie im Falle des Kohlerohr-Widerstandsofens. Wir haben dieselbe aber nicht beweglich eingerichtet; wir befestigen darin einen Stift aus dem niederzuschmelzenden Metall mit Hilfe von Hartlot, das wir mit Knallgasgebläse in sie einschmelzen. Die Wasserkühlung der Elektrode verhindert das Schmelzen des Hartlots, und durch Verwendung zweier Elektroden aus gleichem Metall, von denen die eine niederzuschmelzen und die andere bereits geschmolzen ist, vermeiden wir jede Verunreinigung des niederzuschmelzenden Metalls.

Da diese Anordnung des Ofens mit der von Weiß jüngst beschriebenen (l. c.) im Wesentlichen übereinstimmt, erscheint es uns entbehrlich, auf deren Beschreibung hier weiter einzugehen.

---

248. Paul Abelmann: Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Tiglinaldehyd und das optische Verhalten der Produkte.

(Eingegangen am 20. April 1910.)

In vorliegender Abhandlung werden die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Tiglinaldehyd im Resümee gegeben werden, die erst kürzlich in eingehenderer Form als Dissertation der Universität Lyon veröffentlicht worden sind[1]). Von einer Besprechung der dort ebenfalls behandelten β-Glykole, die bei der Einwirkung des Acetpropionaldols, das die erste Phase in der Bildung des Tiglinaldehyds darstellt, auf magnesiumorganische Verbindungen entstehen, muß ich hier absehen, und ich verweise deshalb auf die von mir schon vor einiger Zeit an dieser Stelle über diesen Gegenstand gemachte Mitteilung[2]), sowie auf die oben erwähnte Arbeit.

Ich will es nicht unterlassen, Hrn. Prof. Barbier in Lyon, in dessen Laboratorium vorliegende Untersuchungen zum großen Teil

[1]) Thèse de Doctorat, Lyon 1910. [2]) Diese Berichte **42**, 2500 [1909].

ausgeführt wurden, für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen Dank auszusprechen: ebenso ergreife ich mit Vergnügen die sich mir hier bietende Gelegenheit, meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Grignard, früher in Lyon, jetzt in Nancy, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke und der mich in liebenswürdigster Weise mit seinen Ratschlägen unterstützt hat, auch an dieser Stelle meiner Dankbarkeit zu versichern.

Den zu den Reaktionen nötigen Tiglinaldehyd stellte ich zum großen Teil nach den Angaben von Lieben und Zeisel[1]) dar: man erhält hierbei direkt den ungesättigten Aldehyd, indem das intermediär sich bildende Aldol noch während seines Entstehens ein Molekül Wasser abgibt: zum Teil auch erhielt ich ihn durch Deshydratation des Acetpropionaldols. Das Acetpropionaldol wurde nach einem von Prof. Grignard und mir ausgearbeiteten Verfahren dargestellt, das darin besteht, Acet- und Propionaldehyd in starker ätherischer Lösung der Einwirkung einer 10-prozentigen wäßrigen Kaliumhydratlösung auszusetzen.

Der Mechanismus der Operation ist sehr einfach: die Kondensationsflüssigkeit löst jeweils nur ganz geringe Mengen der Aldehyde, transformiert diese in Aldol, welch letzteres dank der großen Äthermenge sich rapide in diesem Agens löst und auf diese Weise dem verharzenden Einflusse der Kalilauge entgeht. Diese Methode, die wir mit gleich gutem Erfolge bei der Darstellung des Propionaldols angewendet haben[2]), und die schon früher ebenso günstige Resultate bei der Kondensation des Acetaldehyds zu Crotonaldol[3]) lieferte, gestattet es, diesen nach der alten Methode von Schmalzhofer[4]) fast unzugänglichen Körper — dieser Autor erhielt ihn durch 6 Tage langes Schütteln der äquimolekularen Aldehydmengen in Gegenwart von Natriumbicarbonat im zugeschmolzenen Gefäß — in kurzer Zeit (in nur etwa ½ Stunde) auf einfache und elegante Weise mit guten Ausbeuten darzustellen.

Die Deshydratation des Acetpropionaldols bewirkt man durch Verstärken der Konzentration der Kaliumhydratlösung, die der Kondensation gedient hatte, nach stattgefundener Aldolisation unter gleichzeitigem Ansteigenlassen der Temperatur auf etwa 26—30°. Nähere Angaben über dieses Kondensations- und Deshydratationsverfahren finden sich außer in meiner Dissertation im Referat über die Sitzung

---

[1]) Monatsh. f. Chem. **7**, 53 [1886].
[2]) Bull. soc. chim. de France **1909**, 312, Procès-Verbaux.
[3]) Grignard und Reif, Bull. soc. chim. [4] **1**, 114 [1907].
[4]) Monatsh. f. Chem. **21**, 671 [1900].

vom 26. Februar 1909 der Sektion Lyon der Soc. chim. de France[1]); auch wird demnächst eine weitere Publikation über dieses Thema erscheinen.

Die Einwirkung des Tiglinaldehyds wurde außer auf Methylmagnesiumjodid auf die Magnesiumderivate des Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylbromids untersucht.

Die Reaktion wurde vorgenommen, indem man auf je ein Mol.-Gew. der betreffenden magnesiumorganischen Verbindung, die in bekannter Weise dargestellt wurde, je ein Molekül des Aldehyds aus einem Tropftrichter langsam einwirken ließ, das Reaktionsprodukt hydrolysierte und nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum fraktionierte.

Ich gelangte so zu den folgenden ungesättigten, sekundären Alkoholen: Methyl-3-penten-2-ol-4, Methyl-3-hexen-2-ol-4, Methyl-3-hepten-2-ol-4, Dimethyl-3.5-hexen-2-ol-4, Dimethyl-3.6-hepten-2-ol-4 und Dimethyl-3.7-octen-2-ol-4, die sich alle als farblose, bewegliche, z. T. als leicht ölige, stark riechende Flüssigkeiten von süßlich-ätzendem Geschmack zeigen, normale Molekularrefraktionen besitzen und gleichmäßig ansteigende Siedetemperaturen aufweisen.

Die beiden ersten Alkohole ließen sich ohne bemerkenswerte Zersetzung bei normalem Drucke rektifizieren; bei den höheren war die Wasser-Abspaltung schon eine vorgeschrittene, und es mußte deshalb von einer Rektifikation unter gewöhnlichem Barometerstande abgesehen werden.

Die Ausbeuten an Alkohol betrugen je nach der Wahl des Halogenalkyls 40—70 % von der Theorie.

Freie Kohlenwasserstoffe traf ich im Rohprodukt nicht an; hingegen gab mir eine jede Operation hochsiedende Polymerisationsprodukte, die aber im allgemeinen nicht sehr bedeutend waren, und aus denen es mir in keinem Falle gelang, eine reine Analysensubstanz zu isolieren.

Versuche, die Hydroxylgruppe durch Chlor mittels Phosphorpentachlorid zu ersetzen, führten, trotzdem mit aller gebotenen Vorsicht zu Werke gegangen wurde und der Reaktionskolben sich ständig in Kältemischung befand, zu keinem befriedigenden Resultate, immer nur wurde bei der Fraktionierung ein Produkt erhalten, das fast ganz, ohne bestimmten Siedepunkt zu zeigen, in einem Intervall von ca. 80—100° über der Siedetemperatur des betreffenden Alkohols überging, und aus dem es mir nicht gelang, ein reines Analysenprodukt zu gewinnen.

---

[1]) Bull. soc. chim. de France **1909**, 312, Procès-Verbaux.

Das Phosphorpentachlorid scheint auf die Alkohole wasserentziehend einzuwirken und die sich bildenden Kohlenwasserstoffe zu polymerisieren. Vom gesuchten Chlorwasserstoffester schien die Flüssigkeit nur Spuren zu enthalten. Dagegen gelang es leicht und mit sehr guten Ausbeuten, die Chloride dieser ungesättigten Alkohole nach dem noch wenig bekannten, aber ebenso einfachen wie vorzüglichen Verfahren von Norris[1]), durch Kochen bezw. Destillieren der Alkohole mit Salzsäure (D = 1.12) darzustellen, das dieser Autor unter sehr günstigen Bedingungen bei verschiedenen gesättigten Alkoholen in Anwendung gebracht hatte. Die Doppelbindung wird hierbei nicht angegriffen, was man hätte befürchten können. Ich komme auf dieses Verfahren noch im speziellen Teil zurück.

Es gelang mir nicht, die Phenylurethane meiner Alkohole darzustellen, obwohl ich mit absolut reinen Produkten und mit Phenylisocyanat der Firma Kahlbaum in Berlin arbeitete; immer erhielt ich nur Diphenylharnstoff, selbst als ich nach den Angaben von Vallée[2]) in Gegenwart eines Körnchens Natrium operierte.

Das Methyl-3-penten-2-ol-4 und das Methyl-3-hexen-2-ol-4 unterzog ich dem Oxydationsverfahren von Wagner[3]), indem ich eine 1-proz. Kaliumpermanganatlösung auf diese Alkohole einwirken ließ; ich gelangte so zu den ihnen entsprechenden Glycerinen: Methyl-3-pentantriol-2.3.4 und Methyl-3-hexantriol-2.3.4.

Die Überführung dieser Alkohole in Diäthylenkohlenwasserstoffe konnte auf verschiedene Weise realisiert werden:

1. Aus den Alkoholen direkt durch Abspaltung eines Moleküls Wasser mittels Kaliumbisulfat als Deshydratationsagens oder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, bei welch letzterem Verfahren die Operationsbedingungen in entsprechender Weise von den bei der Esterifikation angewandten abgeändert wurden (längeres, intensiveres Erhitzen, Essigsäureanhydrid in großem Überschuß) und die Esterbildung zum guten Teil verhindert werden konnte.

2. Aus den Chlorwasserstoffestern der Alkohole durch Entziehen von Salzsäure mittels Chinolin.

3. Versuche, die Bromderivate der Alkohole nach der Norrisschen Methode darzustellen, gaben nicht die gesuchten Bromide, sondern Diäthylenkohlenwasserstoffe, indem das sich bildende Bromid noch während der Operation fast vollständig seinen Bromwasserstoff abgibt. Diese Erscheinung dürfte man wohl zweifellos auch bei anderen Alkoholen von ähnlichem Typus antreffen, sie könnte als Darstellungsweise der bezüglichen Kohlenwasserstoffe dienen. Ein Nach-

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **38**, 627 [1907].

[2]) Bull. soc. chim. **1908**. [3]) Diese Berichte **21**, 3347 [1888].

teil dieses Verfahrens besteht jedoch darin, daß der Kohlenwasserstoff mehr oder minder durch Bromid bezw. Brom verunreinigt ist und dessen vollständige Elimination gewisse Schwierigkeiten bietet, worauf ich noch später zurückkommen werde.

Einige Versuche, die Wasser-Abspaltung mittels Schwefelsäure in verschiedenen Konzentrationen, in der Kälte oder in der Wärme operierend, zu bewirken, gaben keine befriedigenden Ergebnisse.

Die Wasser-Abspaltung dieser Äthylenalkohole bezw. die Abgabe von Chlorwasserstoff ihrer Chlorwasserstoffester konnte nur in folgender Weise vor sich gehen:

$$CH_3.CH{:}\underset{CH_3}{C}.CH(OH).CHH.R \text{ bezw. } CH_3.CH{:}\underset{CH_3}{C}.CHCl.CHH.R$$

und mußte demgemäß Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel $CH_3.CH{:}C(CH_3).CH{:}CH.R$ ergeben.

Dargestellt wurden die folgenden Diäthylenkohlenwasserstoffe: Methyl-3-pentadien-2.4, Methyl-3-hexadien-2.4, Methyl-3-heptadien-2.4, Dimethyl-3.5-hexadien-2.4, Dimethyl-3.6-heptadien-2.4 und Dimethyl-3.7-octadien-2.4. Es sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten von starkem, aber nicht unangenehmem Geruch, die einen regelmäßigen Abstand in den Siedetemperaturen aufweisen. Die Molekulargewichts-Bestimmungen, die z. T. nach der Raoultschen Methode, z. T. nach dem Luftverdrängungsverfahren von V. Meyer ausgeführt wurden, ergaben Resultate in Übereinstimmung mit der Theorie.

Die Molekularrefraktion zeigt bei allen eine starke Exaltation nach oben, variierend zwischen 0.80 und 1.80, die in der Konstitution der Körper ihre Begründung hat und sich vollkommen mit den Beobachtungen, die andere Chemiker in analogen Fällen machten, deckt.

Experimenteller Teil.

Es sollen zuerst die Alkohole mit ihren Derivaten, und hierauf die Kohlenwasserstoffe zum Gegenstand der Besprechung gemacht werden.

Alkohole.

Die Einwirkung des Methyl-2-butenals-2-4 (Tiglinaldehyds) auf die magnesiumorganischen Verbindungen führt zu den im Folgenden beschriebenen Äthylenalkoholen, die farblose, bewegliche, die höheren Glieder leicht ölige Flüssigkeiten von starkem Geruche und süßlich-ätzendem Geschmacke darstellen.

Man erhält durch Einwirkung des Tiglinaldehyds auf Methylmagnesiumjodid:

Methyl-3-penten-2-ol-4[1]), $CH_3.CH:C(CH_3).CH(OH).CH_3$.

Es wurden von diesem Alkohol bei 55—56° unter 20 mm Druck 70 g gewonnen, was einer Ausbeute von 70 % gleichkommt. Nach zwei Rektifikationen, wovon einmal über Bariumhydroxyd, ging der Körper bei 84—86° unter 88 mm Druck über; er siedet unter leichter Zersetzung bei 139—141° unter Normaldruck.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.8793$, $d^{4}_{17.5} = 0.86704$, $n^{17.5}_{D} = 1.4428$.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 30.58. \quad \text{Ber. } 30.85.$$

Essigsäureester. Die Ester der im Folgenden besprochenen Alkohole wurden durch 7—12-stündiges Erhitzen am Rückflußkühler des betreffenden Alkohols mit Essigsäureanhydrid im Überschuß auf 145—150° erhalten.

Es sind alles farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten von fruchtähnlichem Geruch. Siedepunkt vorliegenden Esters 153—155°.

Chlorid, $CH_3.CH:C(CH_3).CHCl.CH_3$.

Die Chlorderivate meiner Alkohole stellte ich, wie ich schon einleitend bemerkt habe, nach dem Norrisschen Verfahren dar. Die Operation wurde in folgender Weise vorgenommen:

In einen kleinen Rundkolben, der einen 20 cm hohen, mit einem Thermometer versehenen Aufsatz trägt, werden jeweilen 10 g des betreffenden Alkohols mit der 5—6-fachen Gewichtsmenge reiner Salzsäure (D = 1.12) gebracht. Beim Hinzufügen der Säure ist keine wesentliche Temperaturerhöhung zu bemerken, wohl aber nimmt die Säure sofort eine gelbliche Färbung an, die immer dunkler wird, um in Rotbraun überzugehen, sobald man mit dem Erhitzen beginnt, was zu der Annahme berechtigt, daß die Reaktion zum Teil sich schon in der Kälte vollzieht. Man erhitzt den Kolben, indem man darauf acht gibt, daß die Destillation nicht zu rasch von statten geht. Das gebildete Chlorid geht unterhalb der Siedetemperatur der Säure über; sobald das Thermometer den Siedepunkt dieser anzeigt, ist die Reaktion beendet. In der Vorlage scheidet sich das Reaktionsprodukt in zwei Schichten. Die untere Schicht besteht aus Wasser und etwas mitgerissener Säure, die obere aus dem Chlorid. Dieses wird von der Wasserschicht getrennt, zuerst mit etwas Wasser hierauf mit einer gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat gewaschen und endlich über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeuten an Chlorestern betragen etwa 75—80 % der Theorie; es sind leicht bewegliche, angenehm riechende, sich sehr leicht verändernde Flüssigkeiten.

Siedepunkt des vorliegenden Chloresters 41—43° unter 31 mm.

$C_6H_{11}Cl$. Ber. Cl 29.95. Gef. Cl 29.69.

[1]) Analytische Daten s. diese Berichte **40**, 4589 [1907].

Methyl-3-pentantriol-2-3-4,
$CH_3.CH(OH).C(OH)(CH_3).CH(OH).CH_3$.

Zu diesem symmetrischen Trimethyl-glycerin gelangt man, indem man das Methylpentenol der langsamen Einwirkung einer 1-proz. Kaliumpermanganatlösung aussetzt. Es wurden jeweilen 20 g Alkohol mit 2500 g der Permanganatlösung behandelt. Das Reaktionsprodukt wird der Wasserdampf-Destillation unterzogen; dabei wird eine geringe Menge eines öligen Produkts abgetrennt. Man läßt den Destillationskolben erkalten, saugt an der Pumpe das niedergeschlagene Mangandioxyd ab und wäscht den Niederschlag bis zur gänzlichen Farblosigkeit der Waschflüssigkeit mit heißem Wasser aus. Die alkalischen Filtrate, die natürlich ein sehr großes Volumen bilden, werden auf dem Wasserbade auf 250—300 qcm konzentriert, indem man während des Abdampfens einen Kohlensäurestrom hindurchleitet. Der Rückstand wird zur völligen Befreiung von Wasser in einen Schwefelsäure-Exsiccator gestellt. Sobald keine Gewichtsverluste mehr wahrnehmbar sind, wäscht man das Produkt mit Alkohol und Äther in gleichen Gewichtsmengen und filtriert die ausfallenden Salze ab, worauf das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abgedampft wird. Die Behandlung mit Alkohol-Äther wird mehrmals wiederholt und endlich das Rohglycerin, das eine dunkelbraune, sirupöse Masse darstellt, im guten Vakuum aus dem Ölbade destilliert.

Das Methyl-3-pentantriol-2.3.4 siedet bei 159—160° unter 41 mm Druck bezw. bei 133—135° unter 13 mm Druck; es ist ein äußerst hygroskopischer, gelblicher, sehr dickflüssiger Sirup, der nach etwa 10 Monate langem Aufenthalte in einem Fläschchen plötzlich zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

0.1912 g Sbst.: 0.3758 g CO_2, 0.1813 g H_2O.

$C_6H_{14}O_3$. Ber. C 53.73, H 10.44.
Gef. » 53.60, » 10.53.

Triacetat: Darstellungsweise die gleiche, die bei den Essigsäureestern der Alkohole angewendet wurde.

Farblose, leichtölige Flüssigkeit vom Sdp. 143—146° unter 16 mm Druck, die alsbald krystallisiert. Nach zwei Krystallisationen in Äther zeigt es den Schmp. 123°.

$C_{12}H_{20}O_6$. Ber. C 55.38, H 7.69.
Gef. » 55.58, » 7.91.

Einwirkung von Tiglinaldehyd auf Äthylmagnesiumbromid:

Methyl-3-hexen-2-ol-4[1]), $CH_3.CH:C(CH_3).CH(OH).CH_2.CH_3$.

Es siedet bei 71—73° unter 28 mm Druck, hierauf bei 94—95° unter 80 mm Druck. Sein Siedepunkt unter Normaldruck ist 154—155°. Ausbeute 64 %.

---

[1]) Analytische Daten s. diese Berichte **40**, 4590 [1907].

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.8857$, $d_{10}^{4} = 0.8704$, $n_D^{10} = 1.44914$.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 35.13. \quad \text{Ber. } 35.45.$$

Essigsäureester, Sdp. 167—170°.

Chlorid, $CH_3.CH:C(CH_3).CHCl.C_2H_5$. Sdp. 51° unter 11.5 mm Druck.

$C_7H_{13}Cl$. Ber. Cl 26.80. Gef. Cl 26.66.

Methyl-3-hexantriol-2.3.4,
$CH_3.CH(OH).C(OH)(CH_3).CH(OH).C_2H_5$.

Sehr dickflüssiges Öl von goldgelber Färbung, das nicht krystallisiert; es destilliert bei 163° (nicht korr.) unter 36 mm Druck.

0.1633 g Sbst.: 0.3388 g CO_2, 0.1573 g H_2O.

$C_7H_{16}O_3$. Ber. C 56.75, H 10.81.
Gef. » 56.58, » 10.70.

Triacetat. Farbloses Liquidum vom Sdp. 146—147 unter 12 mm Druck.

$C_{13}H_{22}O_6$. Ber. C 56.93, H 8.04.
Gef. » 56.78, » 8.13.

Einwirkung von Tiglinaldehyd auf Propylmagnesiumbromid:

Methyl-3-hepten-2-ol-4, $CH_3.CH:C(CH_3).CH(OH).C_3H_7$.

Es siedet bei 74—77° unter 17 mm Druck. Ausbeute 48 %.

0.2630 g Sbst.: 0.7206 g CO_2, 0.2915 g H_2O.

$C_8H_{16}O$. Ber. C 75.00, H 12.50.
Gef. » 74.72, » 12.31.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoultschen Methode:
Sbst.: 1.1990 g, Benzol: 46.1590 g, Gefrierpunktserniedrigung: 1.00°.

$C_8H_{16}O$. Mol.-Gew. Ber. 128. Gef. 127.3.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.8814$, $d_{10}^{4} = 0.8722$. $n_D^{10} = 1.45614$.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 39.90. \quad \text{Ber. } 40.05.$$

Essigsäureester, Sdp. 79—83° unter 16 mm Druck.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.58, H 10.58.
Gef. » 70.90, » 10.87.

Chlorid, $CH_3.CH:C(CH_3).CHCl.C_3H_7$. Sdp. 53—54° unter 11 mm Druck.

$C_8H_{15}Cl$. Ber. Cl 24.23. Gef. Cl 24.11.

Einwirkung von Tiglinaldehyd auf Isopropylmagnesiumbromid:

Dimethyl-3.5-hexen-2-ol-4,
$CH_3.CH:C(CH_3).CH(OH).CH(CH_3).CH_3$

siedet bei 66—71° unter 19 mm Druck und hierauf bei der Rektifikation bei 86—88° unter 42 mm Druck. Ausbeute etwa 49 %.

0.1392 g Sbst.: 0.3816 g CO_2, 0.1605 g H_2O.

$C_8H_{16}O$. Ber. C 75.00, H 12.50.
Gef. » 74.76, » 12.81.

Molekulargewichtsbestimmung:
Sbst: 0.8853 g, Benzol: 32.3728 g, Gefrierpunktserniedrigung: 1.05°.

$C_8H_{16}O$. Mol.-Gew. Ber. 128. Gef. 127.6.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.8727$, $d^4_{10} = 0.8643$, $n^{10}_D = 1.45214$.

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 39.97. \quad \text{Ber. } 40.05.$$

Essigsäureester. Sdp. 103—106 unter 57 mm Druck.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.58, H 10.58.
Gef. » 70.28, » 10.64.

Chlorwasserstoffester, Sdp. 58—60° unter 21 mm Druck. Ausbeute 80% der Theorie.

$C_8H_{15}Cl$. Ber. Cl 24.23. Gef. Cl 23.93.

Einwirkung von Tiglinaldehyd auf Isobutylmagnesiumbromid:

Dimethyl-3.6-hepten-2-ol-4,
$CH_3.CH:C(CH_3).CH(OH).CH_2.CH(CH_3).CH_3$.

Der Siedepunkt dieses Alkohols ist 113—114° unter 70 mm Druck. Ausbeute etwa 45 %.

0.1668 g Sbst.: 0.4630 g CO_2, 0.1954 g H_2O.

$C_9H_{18}O$. Ber. C 76.05, H 12.68.
Gef. » 75.70, » 13.01.

Kryoskopie: Sbst.: 1.3701 g; Benzol: 45.2700 g; Gefrierpunktserniedrigung: 1.04°.

$C_9H_{18}O$. Mol.-Gew. Ber. 142. Gef. 142.6.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.8753$, $d^4_{9.6} = 0.8662$, $n^{9.6}_D = 1.45337$.

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 44.33. \quad \text{Ber. } 44.66.$$

Essigsäureester: Sdp. 92—95° unter 18 mm.

$C_{11}H_{20}O_2$. Ber. C 71.74, H 10.87.
Gef. » 71.80, » 11.11.

Chlorwasserstoffester: Seine Siedetemperatur liegt beei 59—63° unter 9 mm Druck. Ausbeute 78 %.

$C_9H_{17}Cl$. Ber. Cl 22.11. Gef. Cl 21.77.

Einwirkung von Tiglinaldehyd auf Isoamylmagnesiumbromid:

Dimethyl-3.7-octen-2-ol-4,
$CH_3.CH:C(CH_3).CH(OH).CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_3$.

Farblose Flüssigkeit von etwas fadem Geruch, destillierend bei 113—114° unter 30 mm, und bei 202—204° (nicht korr.) bei Normaldruck unter Zersetzung.

0.2944 g Sbst.: 0.8284 g CO_2, 0.3394 g H_2O.

$C_{10}H_{20}O$. Ber. C 76.92, H 12.82.
Gef. » 76.74, » 12.80.

$C_{10}H_{20}O$. Mol.-Gew. Ber. 156. Gef. 151.3.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.8762$, $d_{10}^{4} = 0.8674$, $n_D^{10} = 1.45460$.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 48.90. \quad \text{Ber. } 49.26.$$

Essigsäureester: Sdp. 159—163° unter 80 mm Druck und 208—213° (nicht korr.) bei normalem Barometerstand unter Zersetzung.

$C_{12}H_{22}O_2$. Ber. C 72.72, H 11.11.
Gef. » 72.67, » 11.10.

Chlorwasserstoffester: Sdp. 83—84° unter 12 mm Druck.

$C_{10}H_{19}Cl$. Ber. Cl 20.34. Gef. Cl 20.19.

Dien-Kohlenwasserstoffe.

Diese Dien-Kohlenwasserstoffe sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten von starkem, jedoch nicht unangenehmem Geruch.

Methyl-3-pentadien-2.4, $CH_3.CH:C(CH_3).CH:CH_2$.

Man erhielt diesen Kohlenwasserstoff ausgehend vom Chlorwasserstoffester des Methyl-3-pentenols-(2.4) durch Entziehung eines Moleküls Salzsäure mittels Chinolin.

In ein Rundkölbchen von 150—200 ccm Inhalt, das einerseits mit einem Tropftrichter mit Hahn in Verbindung steht, andererseits einen gewöhnlichen geraden Destillationsaufsatz von etwa 40 cm Höhe trägt, der seinerseits mit einem kleinen Kühler kommuniziert, wird das Chinolin gebracht. Die Röhre des Tropftrichters berühre fast das Niveau des Chinolins. Man erhitzt im Ölbade auf 170° und läßt alsdann tropfenweise aus dem Tropftrichter den Chlorester hinzufließen: es zeigen sich alsbald Dämpfe im Aufsatz, die Zersetzung hat begonnen; die Bildung des Kohlenwasserstoffs erreicht ihr Maximum bei etwa 180°, man läßt jedoch zuletzt die Temperatur des Ölbades auf 190—200° ansteigen. Um nichts zu verlieren, kann man noch zum Schluß der Operation einen Kohlensäurestrom durch den Apparat hindurchleiten, der die letzten Spuren von Kohlenwasserstoff mitnimmt. Die Vorlage, die in Eis gekühlt wird, enthält den Kohlenwasserstoff, der durch Spuren des Chlorids, das mitgerissen wurde, leicht verunreinigt ist; um diese zu entfernen, wird das Produkt während einiger Stunden über etwas trocknem, fein pulverisiertem Ätzkali auf dem Wasserbade erhitzt.

Die darauf folgende Rektifikation gibt gewöhnlich den reinen Kohlenwasserstoff.

Die Ausbeute betrug in diesem Falle 66 %.

Bisweilen sind aber noch weitere Rektifikationen über metallischem Natrium erforderlich, die natürlich große Verluste an Carbür zur Folge haben und die Ausbeute ganz erheblich herabsetzen.

Siedepunkt des Methyl-(3)-pentadiens-(2.4): 76—79°.

0.2805 g Sbst.: 0.9016 g CO_2, 0.3097 g H_2O.

C_6H_{10}. Ber. C 87.80, H 12.20.
Gef. » 87.66, » 12.26.

Das Molekulargewicht wurde nach dem Luftverdrängungsverfahren von Victor Meyer, in Anilin als Heizflüssigkeit, bestimmt:

Sbst.: 0.0809 g; Volumen der verdrängten Luft: 27.91 ccm; Temperatur: 23.2°: korr. Barometerstand: 725 mm.

C_6H_{10}. Ber. D = 2.84. Gef. D = 2.55.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.7576$, $d^4_{16.5} = 0.7473$, $n_D^{16.5} = 1.45427$.

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 29.73. \quad \text{Ber. } 28.93.$$

Tetrabromid, $CH_3.CHBr.CBr(CH_3).CHBr.CH_2Br$.

Die Tetrabromide dieser Kohlenwasserstoffe wurden dargestellt, indem man auf den in seinem 6-fachen Gewicht Chloroform gelösten und auf — 10° abgekühlten Kohlenwasserstoff langsam Brom in der genau theoretischen Menge [Br_4] einwirken ließ.

Alle diese Bromide sind sehr unbeständige, nicht destillierbare Flüssigkeiten, die nicht zum Krystallisieren zu bringen sind und bei der Analyse zu geringe Werte für Brom ergeben, was eben in ihrer großen Veränderlichkeit ihre Ursache hat: sie verlieren beständig Bromwasserstoff und werden in kurzer Zeit schwarz und dickflüssig.

$C_6H_{10}Br_4$. Ber. Br 79.60. Gef. Br 78.72.

Dibromhydrat. Die Darstellung der Dibromhydrate der hier beschriebenen Kohlenwasserstoffe geschieht durch Auflösen des betreffenden Kohlenwasserstoffs in dem 6-fachen Gewicht von bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigter Essigsäure und längeres Stehenlassen.

Farblose, nicht unzersetzt destillierende Flüssigkeiten, die sich sehr bald unter Abgabe von Bromwasserstoff verändern und braunrote Färbung annehmen.

Die Analyse des destillierten Produktes gab zu niedrige Werte für Brom, was in dem nicht unbeträchtlichen Verluste an Bromwasserstoff während der Destillation seine Begründung findet; das nicht destillierte Produkt hingegen gab befriedigende Werte; sämtliche Brombestimmungen wurden infolgedessen am nicht destillierten Produkt vorgenommen. Sdp. 59—63° unter 20 mm.

$C_6H_{12}Br_2$. Ber. Br 65.57. Gef. Br 65.71.

Methyl-3-hexadien-2.4, $CH_3.CH:C(CH_3).CH:CH.CH_3$.

Dieser Kohlenwasserstoff wird direkt aus dem Methyl-3-hexenol-2.4 durch Abspaltung eines Moleküls Wasser mittels Kaliumbisulfats erhalten.

In ein Rundkölbchen von ca. 50 ccm Inhalt, das mit einem langen absteigenden Kondensationsrohre von schwachem Durchmesser versehen ist und durch eine andere Röhre mit einem Kohlensäure-Apparat in Verbindung steht, werden 30 g trocknes, fein pulverisiertes Kaliumbisulfat gebracht und dann tropfenweise 10 g des Alkohols hinzugefügt, so daß das ganze Bisulfat gleichmäßig damit getränkt wird.

Man erhitzt im Ölbade und leitet einen mäßigen Kohlensäurestrom durch den Apparat, der den sich bildenden Kohlenwasserstoff im Momente seiner Entstehung mit fortreißt und so dem durch einen längeren Kontakt mit dem Bisulfat eintretenden Verharzen entzieht.

Die Deshydratation bezw. die Destillation, die bei 125° beginnt, ist maximal bei 130—145°, bis 160° destilliert hierauf nur wenig; die Destillation wird wiederum lebhafter zwischen 160—170°; man bricht die Operation ab, sobald die Temperatur des Ölbades auf 180° angestiegen ist[1]). Aus der bei der Fraktionierung erhaltenen Hauptfraktion (105—115°) erhält man nach mehreren Rektifikationen mit Aufsatz, wovon zwei über Natrium, das reine Carbür, Sdp. 107—108°. Die Ausbeute betrug 50 %.

Die höher siedende Fraktion (140—180°) wird von neuem mit Bisulfat behandelt.

0.2549 g Sbst.: 0.8183 g CO_2, 0.2907 g H_2O.

C_7H_{12}. Ber. C 87.50, H 12.50.
Gef. » 87.55, » 12.67.

Molekulargewichtsbestimmung nach Victor Meyer: Sbst.: 0.1072 g, Volumen der verdrängten Luft: 26.9 ccm, Temperatur: 21.1°, korr. Barometerstand: 754.3 mm.

C_7H_{12}. Ber. D 3.32. Gef. D 3.26.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.7753$, $d_{15}^{4} = 0.7625$, $n_D^{15} = 1.46146$.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 34.57. \quad \text{Ber. } 33.53.$$

Tetrabromid.

$C_7H_{12}Br_4$. Ber. Br 76.92. Gef. Br 75.98.

Dibromhydrat: Sdp. 95—98° unter 19 mm Druck.
$C_7H_{14}Br_2$. Ber. Br 62.01. Gef. Br 62.14.

Methyl-3-heptadien-2.4, $CH_3.CH:C(CH_3).CH:CH.CH_2.CH_3$.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde ebenfalls durch Deshydratation des Alkohols mittels Bisulfat erhalten.

Verwendet wurden hierbei — man arbeitete nicht im Kohlensäurestrom — noch kleinere Rundkolben als beim vorausgegangenen Carbür (von ca. 30 ccm

---

[1]) Diese Temperaturen sind natürlich von den Siedepunkten der Kohlenwasserstoffe bezw. der Alkohole abhängig, sie steigen an mit den Siedepunkten dieser: so liegt z. B. das Destillationsmaximum für das Dimethyl-3.7-octadien-2.4 bei 190—210°, und läßt man hier die Temperatur auf 220° ansteigen.

Inhalt) mit sehr kurzem Hals und unmittelbar beim Austritt umgebogener Kondensationsröhre, Einzelheiten von sehr großer Bedeutung, wenn man keinen Gasstrom hat, der die Destillation des gebildeten Kohlenwasserstoffs unterstützt. Aus gleichen Gründen mußte mit noch geringeren Mengen Alkohol operiert werden, man verwendete jedesmal nur 5 g von diesem [1]).

Siedepunkt des Methyl-3-heptadiens-2.4 nach wiederholten Rektifikationen 132—135°.

0.2379 g Sbst.: 0.7629 g CO_2, 0.2774 g H_2O.

C_8H_{14}. Ber. C 87.27, H 12.73.
Gef. » 87.45, » 12.95.

Sbst.: 0.8510 g, Benzol: 34.5213 g, Gefrierpunktserniedrigung: 1.11°.

C_8H_{14}. Ber. Mol.-Gew. 110. Gef. Mol.-Gew. 108 8.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.7783$, $d^4_{14.7} = 0.7667$, $n_D^{14.7} = 1.46493$.

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 39.65. \quad \text{Ber. } 38.14.$$

Tetrabromid.

$C_8H_{14}Br_4$. Ber. Br 74.41. Gef. Br 73.01.

Dibromhydrat: Sdp. 109—110° unter 16 mm Druck.

$C_8H_{16}Br_2$. Ber. Br 58.82. Gef. Br 58.97.

Dimethyl-3.5-hexadien-2.4, $CH_3.CH:C(CH_3).CH:C(CH_3).CH_3$.

Man gelangte zu diesem Kohlenwasserstoff, indem man zuerst das Dimethyl-2.4-hexenol-2.4 in seinen Chlorwasserstoffester verwandelte und diesen wie beim Methylpentenol mit Chinolin behandelte.

Das Verfahren wurde ein wenig modifiziert: so fand ich es vorteilhaft, den Chlorwasserstoffester gleichzeitig mit dem Chinolin in den Reaktionskolben zu bringen und erst dann mit dem Erhitzen zu beginnen. Die Reaktion verläuft hierbei regelmäßig, ohne zu heftig zu werden. Mit Rücksicht auf den wesentlich höheren Siedepunkt fand hier ein weniger hoher Destillieraufsatz Verwendung.

Ausbeute an fast reinem Reaktionsprodukt 60 %. Das Dimethylhexadien siedet bei 114—115°.

0.1912 g Sbst.: 0.6128 g CO_2, 0.2253 g H_2O.

C_8H_{14}. Ber. C 87.27, H 12.73.
Gef. » 87.40, » 13.09.

Molekulargewichtsbestimmung nach Victor Meyer: Sbst.: 0.0972 g, Volumenverdrängung der Luft: 21 ccm, Temperatur: 14.5°, korr. Barometerstand: 750 mm.

C_8H_{14}. Ber. D 3.80. Gef. D 3.91.

---

[1]) Dieser Kohlenwasserstoff, wie die folgenden, die man mittels Kaliumbisulfat darstellte, wurden als erste erhalten; selbstverständlich wird man in allen Fällen, wo man dieses Deshydratationsagens anwenden will, dem für das Methylhexadien besprochenen Verfahren den Vorzug geben und im Kohlensäurestrom arbeiten.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.7714$, $d^4_{16.5} = 0.7635$, $n_D^{16.5} = 1.45457$.

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 39.05. \quad \text{Ber. } 38.17.$$

Dibromhydrat: Sdp. 99—103° unter 16 mm Druck.
$C_8H_{16}Br_2$. Ber. Br 58.82. Gef. Br 58.96.

Dimethyl-3.6-heptadien-2.4,
$CH_3.CH{:}C(CH_3).CH{:}CH.CH(CH_3).CH_3$.

In der Absicht, das Bromid des Dimethylheptenols nach dem Norrisschen Verfahren, d. i. durch Erhitzen des Alkohols mit der wäßrigen Lösung von konstantem Siedepunkte von Bromwasserstoff darzustellen, gelangte ich nicht zu diesem, wohl aber erhielt ich das durch Spuren des Bromderivats verunreinigte Dimethyl-3.6-heptadien-2.4.

Das Bromid des Alkohols zeigt sich also ganz unbeständig; es zersetzte sich fast vollständig schon während seiner Bildung.

Um diese Zersetzung des Bromids zu unterstützen und sie so vollständig als möglich zu machen, benutzte ich hier einen etwas höheren Destillationsaufsatz als den bei der Darstellung der Chloride verwendeten; ferner erhitzte ich zuerst mit kleiner Flamme während etwa einer ½ Stunde, ohne überdestillieren zu lassen, mich des Aufsatzes wie eines Rückflußkühlers bedienend, dann erst ließ ich die Temperatur ansteigen und regelte die Destillation in einem mäßigen Tempo. Trotz Beobachtung aller dieser Vorsichtsmaßregeln läßt es sich nicht vermeiden, daß der Kohlenwasserstoff durch Spuren des Bromderivates leicht verunreinigt ist. Um diese zu eliminieren, habe ich den Kohlenwasserstoff während einiger Stunden über trockenem und fein gepulvertem Kaliumhydrat erhitzt, worauf ich ihn mit Aufsatz rektifizierte. Ausbeute an Kohlenwasserstoff 60%. Sdp. 144—146°.

0.2044 g Sbst.: 0.6539 g CO_2, 0.2427 g H_2O.
C_9H_{16}. Ber. C 87.10, H 12.90.
Gef. » 87.24, » 13.19.

Sbst.: 1.0343 g; Benzol: 40.8010 g; Gefrierpunktserniedrigung: 1.01°.
C_9H_{16}. Mol.-Gew. Ber. 124. Gef. 122.9.

Molekularrefration: $d_0 = 0.7853$, $d^4_{14} = 0.7752$, $n_D^{14} = 1.46335$.

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 44.09. \quad \text{Ber. } 42.74.$$

So einfach oben beschriebene Darstellungsweise an sich auch ist, so erfordert sie doch eine gewisse Übung, ohne die das erhaltene Produkt oft eine schon nicht mehr unbedeutende Verunreinigung durch Bromderivate aufweist, deren vollständige Ausscheidung gewisse Schwierigkeiten bietet und namentlich große Verluste an Kohlenwasserstoff zur Folge hat, die dann die Vorteile dieser Methode illusorisch machen.

Bei der Esterifikation meiner Alkohole erhielt ich zuweilen einen Vorlauf, der beim Ester des Dimethylheptenols bedeutender als bei

den anderen war und es mir gestattete, ihn als den durch Deshydratation des Alkohols gebildeten Kohlenwasserstoff zu identifizieren; es handelt sich bei den anderen zweifelsohne auch um die entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Ich versuchte also, ob es nicht möglich wäre, durch längeres und intensiveres Erhitzen (40 Stunden auf 160—165°) bei Gegenwart eines bedeutenden Überschusses an Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Esterbildung zu verhindern, oder doch wenigstens bedeutend zurückzudrängen, und die Kohlenwasserstoff-Produktion zur Hauptreaktion zu machen. Das Reaktionsprodukt des so behandelten Alkohols gibt bei der Fraktionierung $^3/_4$ von seinem Gewicht an Rohausbeute an Kohlenwasserstoff, der freilich, stark verunreinigt, einer Reihe von sukzessiven Destillationen unterzogen werden mußte, was eine sehr beträchtliche Einbuße an Kohlenwasserstoff nach sich zog und die Endausbeute 31% nicht überschreiten ließ.

Siedepunkt und Analyse stimmen absolut mit dem nach voriger Methode dargestellten Carbür überein, ebenso zeigt es genau den gleichen Brechungsindex.

Endlich hatte ich das Dimethyl-3.6-heptadien-2.4 schon früher nach der Bisulfat-Methode (ohne Kohlensäurestrom) mit einer Ausbeute von 27% Reinprodukt dargestellt.

Dibromhydrat: Sdp. 129—130 unter 20 mm.
$C_9H_{18}Br_2$. Ber. Br 55.94. Gef. Br 55.88.

Dimethyl-3.7-octadien-2.4,
$CH_3.CH:C(CH_3).CH:CH.CH_2.CH(CH_3).CH_3$.

Erhalten nach der Bisulfat-Methode, Verfahren wie beim Methylheptadien. Ausbeute 31%. Sdp. 164—167°.

0.1687 g Sbst.: 0.5367 g CO_2, 0.1987 g H_2O.
$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.95, H 13.05.
Gef. » 86.76 » 13.08.

Sbst.: 1.1983 g; Benzol: 39.9859 g; Gefrierpunktserniedrigung: 1.03°.
$C_{10}H_{18}$. Mol.-Gew. Ber. 138. Gef. 142.5.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.7939$, $d^4_{14.5} = 0.7832$, $n_D^{14.5} = 1.46650$.

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 48.84. \quad \text{Ber. } 47.34.$$

Dibromhydrat: Sdp. 136—139° unter 18 mm.
$C_{10}H_{20}Br_2$. Ber. Br 53.33. Gef. Br 53.20.

Lyon, Chemisches Institut der Universität.

249. Heinrich Biltz: Abbau der 7.9-Dimethyl-harnsäure.

[Bearbeitet in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. P. Krebs].

(Eingegangen am 13. Mai 1910.)

Vor etwa einem halben Jahre[1]) habe ich — wesentlich auf Grund eines Analogieschlusses — wahrscheinlich machen können, daß die Harnsäuren befähigt sind, unter Aufnahme zweier Hydroxyle an ihre Doppelbindung in Vertreter der bislang unbekannten Klasse der Harnsäureglykole überzugehen. Letzthin[2]) habe ich den Beweis dafür geliefert und zugleich einen Weg gewiesen, solche Harnsäureglykole synthetisch darzustellen. Zugleich wurde darauf aufmerksam gemacht, daß der bekannte Abbau von Harnsäure zu Alloxan und Harnstoff und die entsprechenden Spaltungen der substituierten Harnsäuren über die Harnsäureglykole gehen und analog der Spaltung des Diphenylglyoxalonglykols in Benzil und Harnstoff sind.

Außer diesem »Alloxan-Abbau der Harnsäuren« gibt es noch andere Wege für den Abbau von Harnsäuren, die ebenfalls über die Harnsäureglykole gehen. In dieser Arbeit soll ein solcher beschrieben werden, den ich als »Kaffolid-Abbau« bezeichnen möchte.

Für die experimentelle Bearbeitung wurde als erstes Beispiel das 7.9-Dimethylharnsäure-4.5-glykol gewählt, mit dem sich ein vor mehr als 25 Jahren von E. Fischer[3]) bei der Oxydation von 7.9-Dimethylharnsäure erhaltener Stoff, die »Oxy-7.9-Dimethylharnsäure« als identisch erwies. Synthetisch konnte es, wie ich vor kurzem zeigte[2]), bequem und in fast quantitativer Ausbeute aus Alloxan und symmetrischem Dimethylharnstoff gewonnen werden. Aber auch aus anderen Gründen als seiner Zugänglichkeit erschien seine Wahl zweckmäßig. Der Ersatz beider Imidwasserstoffatome durch Alkyl verleiht bekanntlich[4]) den Glyoxalonglykolen eine besonders hohe Beständigkeit, die in unserem Falle eine glatte Aufspaltung des Alloxanringes ohne störende Nebenreaktionen ermöglichen mußte. Des weiteren mußte der Umstand, daß der Glyoxalonring völlig methyliert, der Alloxanring aber vom Methyl frei ist, leicht erkennen lassen, welches von beiden Ringsystemen beim Abbau angegriffen wird, da im einen Falle Methylamin, im anderen Ammoniak austritt. Diese Wahl hat sich als glücklich erwiesen.

---

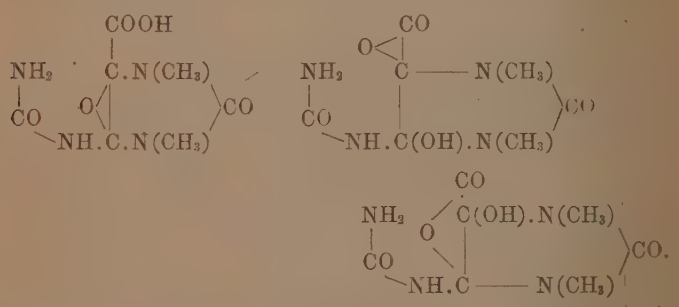
[1]) H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 170 [1909].

[2]) H. Biltz, diese Berichte **43**, 1511 [1910].

[3]) E. Fischer, diese Berichte **17**, 1780 [1884].

[4]) H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 167 [1909]; diese Berichte **43**, 1511 [1910].

E. Fischer hatte beobachtet, daß seine Oxy-7.9-Dimethylharnsäure beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung unter lebhafter Gasentwicklung weitgehend zerstört und in sehr leicht lösliche Produkte verwandelt wird. Es gelang uns, die Umsetzung nach dem ersten Stadium zum Stehen zu bringen und ihr Produkt zu fassen; und zwar dadurch, daß eine wäßrige Lösung auf dem Wasserbade erhitzt wurde, oder dadurch, daß eine konzentrierte Lösung von 7.9-Dimethylharnsäureglykol in Eisessig mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Abkühlen mit viel Äther versetzt wurde. Dabei entsteht ein Isomeres des Glykols. Die Isomerie ist nicht auf eine *cis-trans*-Isomerie wie bei den früher von mir untersuchten[1]) Äthern des Diphenylglyoxalonglykols zurückzuführen, sondern auf Öffnung des einen Ringsystems. Dies folgt aus der beträchtlichen Unbeständigkeit des neuen Stoffes Säuren und Alkalien gegenüber, durch die aus ihm leicht Ammoniak abgespalten wird, während das Glykol selbst gegen gesättigte alkoholische Chlorwasserstofflösung bei Zimmertemperatur völlig beständig ist und erst bei vielstündigem bezw. tagelangem Kochen verändert wird. Da Ammoniak und nicht Methylamin austritt, ist der Alloxanring gelöst. Die Öffnung des Alloxanringes kann an der Bindung 1.6 oder an der Bindung 3.4 stattgefunden haben. Im ersteren Falle kämen folgende drei Formelbilder für das Isomerisationsprodukt in Betracht:

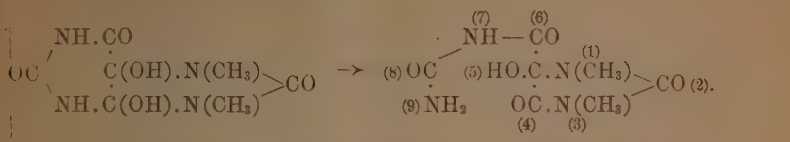


Die erste dieser drei Formeln wird durch die Tatsache widerlegt, daß beim Methylieren kein Carbonsäuremethylester entsteht, Methyl vielmehr an Stickstoff tritt. Die beiden andern scheiden ebenfalls aus, weil α- und β-Oxysäuren keine Lactone bilden. Somit bleibt der zweite Fall: daß nämlich der Alloxanring bei der Bindung 3.4 aufgegangen ist. Und damit stehen die im weiteren Verlaufe der Untersuchung gemachten Erfahrungen im Einklange.

---

[1]) H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 156 [1909].

Das Isomere ist also als 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-5-carbonsäureureid aufzufassen:



Zur Abkürzung möge der Rest der Hydantoin-5-carbonsäure mit dem Worte »Hydantoyl« bezeichnet werden. Zur Angabe der Stellung von Substituenten diene die eingezeichnete Bezifferung, die sich an die übliche Bezifferung der Hydantoine anschließt. Daraus ergibt sich der Name 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylharnstoff.

1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoyl-harnstoff.

2 g 7.9-Dimethylharnsäureglykol wurden mit 5 g Wasser zwölf Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt. Ein dauernd hindurchgeleiteter Luftstrom nahm die kleine Menge frei werdenden Ammoniaks hinweg und gab sie an vorgelegte Salzsäure ab; durch Eindampfen wurden 0.1 g Ammoniumchlorid isoliert. Die umgesetzte wäßrige Lösung wurde im Vakuumexsiccator eingedampft, der Rückstand auf Ton gestrichen, dann in wenig Eisessig gelöst und durch reichlichen Ätherzusatz zur Krystallisation gebracht. Ausbeute 1 g Dimethyloxyhydantoylharnstoff, der in charakteristischen Krystallrosetten krystallisiert war und bei 208° (k. Th.) unter Zersetzung schmolz. Für präparative Zwecke ist das folgende Verfahren vorzuziehen.

1 g 7.9-Dimethylharnsäureglykol wurde mit 5 g Eisessig fünf Stunden in einem siedenden Wasserbade erhitzt. Die auf lauwarm abgekühlte Lösung wurde mit wasserfreiem Äther bis zur Trübung versetzt; nach einiger Zeit schieden sich langsam schöne Krystalldrusen an den Wänden ab. Nun wurde weiter Äther zugesetzt, bis die Lösung sich wieder trübte, wieder bis zu erneuter Krystallabscheidung gewartet und so fort, bis durch Ätherzusatz keine weitere Trübung bewirkt wurde. Im ganzen wurden etwa 7 Raumteile Äther verbraucht. Das Präparat wurde mit Äther reichlich gewaschen und im Wasserdampf-Trockenschranke getrocknet. Ausbeute 0.95 g. Es schmolz bei 208° (k. Th.) unter Zersetzung.

In Wasser löste es sich äußerst leicht, leicht in Eisessig, Alkohol, Methylalkohol, schwerer in Aceton und kaum in Äther, Benzol und Ligroin. Bei längerem Erhitzen mit diesen Lösungsmitteln oder beim Erwärmen auf eine 100° übersteigende Temperatur begann es Ammoniak abzuspalten. Es wurde aus Alkohol unter Äther-Zusatz umkrystallisiert.

0.1363 g Sbst.: 0.1841 g CO_2, 0.0566 g H_2O. — 0.1539 g Sbst : 31.9 ccm N (21°, 778 mm).

$C_7H_{10}O_5N_4$. Ber. C 36.5, H 4.4, N 24.4.
Gef. » 36.8, » 4.6, » 24.2.

Zur Krystallisation dieser und vieler anderer leicht löslicher Stoffe, die in der vorliegenden und in folgenden Arbeiten beschrieben sind, empfiehlt es sich, die durch Einkochen konzentrierte, bezw. übersättigte Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel — im vorliegenden Falle Alkohol — bis zur Trübung mit Äther zu versetzen, in verkorktem Erlenmeyer-Kolben stehen zu lassen, bis Krystalle kommen, und von Zeit zu Zeit etwas Äther nachzugeben. Die Krystalle bilden sich oft langsam. Zur Konzentration wurde die Lösung im Erlenmeyer-Kolben selbst eingekocht, wobei zum Vermeiden des Stoßens eine Siwoloboffsche Capillare[1]) oder ein etwa 1½—2 mm dicker Platindraht, der am unteren Ende mit einem Messer mehrfach angeschlagen und dadurch eingekerbt war, eingestellt wurde. Brennbare Dämpfe wurden mit der Wasserstrahl-Saugpumpe durch ein am Ende rechtwinklig gebogenes, in den Hals des Kölbchens reichendes Glasrohr abgesaugt.

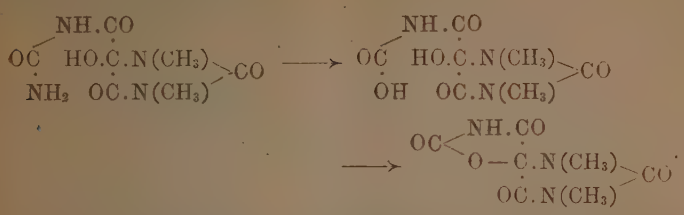
Wenn es sich um die Darstellung des Stoffes in größerem Maßstabe handelte, zogen wir es vor, nicht erst das Glykol zu isolieren, sondern ihn in einer Operation direkt aus Alloxan und Dimethylharnstoff in folgender Weise zu bereiten.

Lösungen von je 8.8 g (1/10 Mol.) *symm.* Dimethylharnstoff in 30—40 g Eisessig werden bei 70° unter Umschütteln nach und nach mit je 16 g (1/10 Mol.) fein gepulvertem Alloxan-monohydrat versetzt; im übrigen wurde genau so verfahren, wie bei der Darstellung des Dimethylharnsäureglykols beschrieben ist. Die meist rötlich gelbe Lösung wurde, wenn nötig, filtriert und in einem Kolben in siedendem Wasserbade zwei Stunden erhitzt, wobei sie bald farblos wurde. Das Lösungsmittel wurde in einem Claisen-Destillierkolben auf dem Wasserbade im Vakuum möglichst vollständig abdestilliert, der Rückstand zweimal in gleicher Weise mit etwas absolutem Alkohol behandelt und dadurch der Eisessig möglichst entfernt. Schließlich wurde der feste Inhalt des Kolbens soweit wie möglich mechanisch, schließlich unter Nachspülen mit etwas kochendem Alkohol aus dem Kolben entfernt und die Masse nach Abkühlen abgesaugt. Aus dem Filtrate kamen auf reichlichen Äther-Zusatz halbfeste Anteile, die Ammoniumacetat enthielten. Die Bildung von Ammoniumacetat kann nicht völlig verhindert, wohl aber eingeschränkt werden dadurch, daß nicht länger als 2 Stunden erhitzt wird. Diese letzten Anteile werden zweckmäßig auf Dimethylkaffolid verarbeitet. Die Ausbeute an reinem 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylharnstoff beträgt etwa 17½ g (ber. 22.8 g), d. h. etwa 77% der möglichen Ausbeute.

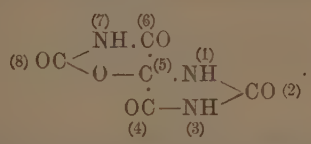
Der 7.9-Dimethyl-5-oxy-hydantoylharnstoff wird durch wäßrige Natronlauge schon bei Zimmertemperatur zerlegt. Unter Hydrolyse spaltet sich ein Mol. Ammoniak ab, und beim Ansäuern bildet die

[1]) H. Biltz, Chem.-Ztg. 19, 304 [1895].

entstehende Säure mit dem in γ-Stellung stehenden Hydroxyl ein lactonähnliches Anhydrid:



Wie in den folgenden Arbeiten gezeigt werden wird, sind ähnliche, in ihrer Konstitution aber bis jetzt nicht erkannte Stoffe beim Abbau des Kaffeins gefunden worden. In Erinnerung daran möchte ich zur Bildung kürzerer Namen für den methylfreien Stoff,



den Namen »Kaffolid« vorschlagen; die Bezifferung möge im Hydantoin-Ringe beginnen und anschließend auf den lactonähnlichen Ring übergehen. Unser Derivat wäre demgemäß als 1.3-Dimethylkaffolid zu bezeichnen.

1.3-Dimethyl-kaffolid.

Eine Lösung von 6 g 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylharnstoff in möglichst wenig Wasser wurde bei Zimmertemperatur im Scheidetrichter mit 20 ccm 10-prozentiger Natronlauge versetzt, wobei sofort starker Geruch nach Ammoniak wahrzunehmen war. Es wurde mit Äther überschichtet und nach fünf Minuten unter Umschütteln mit starker Salzsäure angesäuert. Dabei entstand eine ölige Ausscheidung, die sich leicht im Äther löste. Beim Abdampfen der getrockneten Ätherschicht blieb ein Öl, das im Vakuum bald krystallinisch erstarrte. Ausbeute 2 g. Durch weiteres Ausäthern der wäßrigen Schicht konnten nur noch geringe Anteile gewonnen werden; auch zeigte sich, daß das im Vakuum erstarrte Produkt nunmehr in Äther unlöslich geworden war. Es löste sich in 130 g kochendem Chloroform langsam auf und krystallisierte aus der stark eingeengten Lösung allmählich aus. Die derben, tafelförmig ausgebildeten Krystalle waren Rhomboeder, häufig mit abgestumpften Ecken und mit Winkeln, die dem Rechten nahe kamen. Aus der Mutterlauge krystallisierte der Rest auf Zugabe von etwas Ligroin als feines Krystallpulver aus.

Der Stoff schmolz bei 163—164° ohne Zersetzung. Er löste sich leicht in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig, Methylalkohol, Aceton, weniger in kaltem Wasser, Chloroform und Äther und kaum in Benzol

und Ligroin. Wasser ist ein gutes Krystallisationsmittel, nur muß längeres Kochen vermieden werden; die Mutterlauge ist im Vakuumexsiccator einzuengen. In Natronlauge löst er sich leicht unter Bildung eines unbeständigen Natriumsalzes auf, dessen Natrium das Imidwasserstoffatom in Stellung 7 ersetzt hat. Auch ein entsprechendes Silbersalz existiert und ist in der folgenden Arbeit beschrieben; Natrium und Silber lassen sich durch Alkyl ersetzen.

Hr. Prof. A. Johnsen hatte die Freundlichkeit, den Stoff krystallographisch-optisch zu untersuchen:

1.3-Dimethyl-kaffolid. Monoklin. Flächen (100), (001), (110) (hkl) (h'k'l'); tafelig parallel (100) Aufgewachsen an einem Ende von b. Optische Achsenebene parallel (010). Auf (100) schräger Austritt der spitzen positiven Bisectrix.

0.1428 g Sbst.: 0.2064 g CO_2, 0.0440 g H_2O. — 0.1377 g Sbst.: 23.0 ccm N (17°, 760 mm).

$C_7H_7O_5N_3$. Ber. C 39.4, H 3.3, N 19.8.
Gef. » 39.4, » 3.4, » 19.4.

In fast quantitativer Ausbeute kann der Stoff auf folgende Weise erhalten werden.

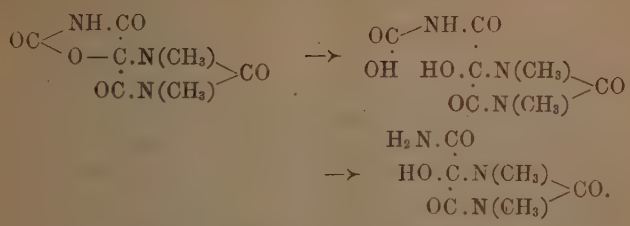
Eine Lösung von 1 g Dimethyl-5-oxyhydantoylharnstoff in 20 g absolutem Alkohol wurde unter Kühlung mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. Bald begann sich Ammoniumchlorid auszuscheiden. Nach einigen Stunden wurde abfiltriert und so 0.2 g (ber. 0.23 g für 1 Mol.) Ammoniumchlorid gefaßt. Das Filtrat wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und angefeuchtetem Kaliumhydroxyd eingedunstet, der Rückstand mit Äther verrieben, abgesaugt und aus Chloroform in der beschriebenen Weise krystallisiert. Ausbeute 0.9 g Dimethylkaffolid.

Zur Darstellung im größeren Maßstabe wurde nur halb soviel Alkohol genommen, sonst aber ebenso verfahren; auch wurde das Filtrat von der Ammoniumchlorid-Fällung in einem Claisen-Kolben unter Evakuierung auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand, dessen an der Kolbenwandung festhaftenden Teile mit etwas warmem Wasser losgelöst wurden, wurde nach Wegdampfen dieses Wassers im Vakuumexsiccator mit etwas Äther gewaschen, wieder getrocknet und im automatischen Extraktionsapparate mit 500 g Chloroform extrahiert. Dabei blieben Reste Ammoniumchlorid zurück. Aus dem stark eingeengten Filtrate krystallisierte das Dimethylkaffolid in der beschriebenen Weise chlorfrei aus. So wurden aus 17.4 g Dimethyl-5-oxyhydantoylharnstoff 14.7 g Dimethylkaffolid (ber. 16.1 g) erhalten. Eine Reinigung des hierzu verwandten Dimethyl-oxyhydantoylharnstoffes war nicht erforderlich: es genügte, den Abdampfungsrückstand seiner Eisessiglösung zur Weiterverarbeitung direkt zu verwenden. Mehrfach wurden so je 20 g Alloxan mit mehr als 90 % Ausbeute in Dimethylkaffolid übergeführt.

Dimethylkaffolid nimmt bei längerem Kochen mit Wasser ein Mol. Wasser auf und spaltet ein Mol. Kohlendioxyd ab:

$$C_7H_7O_5N_3 + H_2O = CO_2 + C_6H_9O_4N_3.$$

Der neue Stoff ist durch Verseifen der Lactongruppe und Abspalten von Kohlendioxyd aus dem dabei gebildeten Carboxyl entstanden:



Es sei als 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylamid bezeichnet.

1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylamid.

Eine Lösung von 1.3-Dimethylkaffolid in der 15-fachen Masse Wasser wurde vier Stunden in gelindem Sieden erhalten, wobei reichlich Kohlendioxyd entwich. Dann wurde zunächst auf freier Flamme, später auf dem Wasserbade stark eingeengt und im Exsiccator erkalten gelassen. Dabei krystallisierte das Säureamid in großen, schönen Krystallen mit stark gerundeten Flächen aus; der Rest wurde durch Einengen der Mutterlauge gewonnen. Aus 8 g wurden 6.2 g Dimethyloxyhydantoylamid (ber. 6.35 g) erhalten.

Folgende krystallographisch-optische Beschreibung verdanke ich Hrn. R. Kolb:

Sehr stark gerundete, spitz rhomboederartig aussehende Krystalle. Die drei zum scheinbaren Rhomboeder zusammengehörigen und Winkel von ungefähr 76° mit einander bildenden Flächen sind nur einseitig durch eine vierte Fläche (Basis bei rhomboedrischer Auffassung) abgestumpft, nach welcher eine gute Spaltbarkeit verläuft. Da auf dieser Fläche das charakteristische Kurvensystem einachsiger Krystalle nicht austritt, vielmehr im monochromatischen Lichte lediglich gekrümmte Interferenzstreifen zu sehen sind, so ist optische Einachsigkeit und rhomboedrische Symmetrie nicht anzunehmen. Krystallsystem monoklin oder triklin. Eine nähere Untersuchung wurde durch die verrundete Ausbildung des Materials verhindert, das nach obigen Kennzeichen immerhin krystallographisch identifiziert werden kann.

Der Stoff schmolz unscharf bei 180—182° unter schwacher Zersetzung. Er löste sich leicht in Wasser, Eisessig, Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Aceton, dagegen kaum in Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol. Außer aus Wasser konnte er aus Essigester gut krystallisiert werden; oder aus Aceton unter Zusatz von Äther. Silberammoniaksalzlösung reduzierte er leicht unter Bildung eines Silberspiegels. Er erwies sich optisch-inaktiv.

0.1430 g Sbst.: 0.2039 g CO_2, 0.0648 g H_2O. — 0.1464 g Sbst.: 28.4 ccm N (19°, 756 mm).

$C_6H_9O_4N_3$. Ber. C 38.5, H 4.8, N 22.5.
Gef. » 38.9, » 5.1, » 22.2.

Das Hydroxyl des Stoffes konnte durch Veräthern zu einem 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-hydantoylamid nachgewiesen werden. Auch ließ es sich leicht acetylieren, wobei gleichzeitig ein zweites Acetyl an den Stickstoff der Säureamidgruppe trat. Verschiedene Versuche, das Hydroxyl zu reduzieren, führten nicht zum Ziele, weil gleichzeitig Verseifung des Säureamids und weitergehende Spaltung erfolgte. Nach der gewählten Formulierung steht das Hydroxyl in α-Stellung zur Säureamidgruppe. Diese Annahme wird gestützt durch den an Milchsäure erinnernden Charakter des Stoffes, der — analog zur leicht erfolgenden Spaltung von Milchsäure in Ameisensäure und Acetaldehyd — sich in einem Zerfall zu Formamid und Dimethyl-parabansäure zeigt. Zu seiner Durchführung genügt es, den Stoff mit Ammoniaklösung und etwas Wasserstoffsuperoxyd zu übergießen oder ihn zu destillieren. Im Einklange damit steht, daß er durch Chromsäure glatt zu Dimethylparabansäure oxydiert wird.

Wesentlich anders wirken Alkalien ein: die Kette der drei Kohlenstoffatome 4, 5, 6 bleibt erhalten; dagegen werden Ammoniak und Dimethyl-harnstoff abhydrolysiert, und als drittes Spaltungsstück Mesoxalsäure gebildet:

$$\begin{array}{l} H_2N.CO \\ HO.C.N(CH_3) \\ OC.N(CH_3) \end{array} > CO \longrightarrow \begin{array}{l} NH_3 \\ \\ \\ \end{array} + \begin{array}{l} CO\,OH \\ CO \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} HN(CH_3) \\ HN(CH_3) \end{array} > CO.$$

Dimethyl-oxy-hydantoylamid addiert nicht Cyansäure, was bei der Formel eines Säureamids verständlich ist.

1.3-Dimethyl-5-äthoxy-hydantoylamid.

Eine Lösung von 1 g 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamid in 8 ccm wasserfreiem Alkohol wurde bei Zimmertemperatur mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach ½ Stunde wurde die Lösung auf dem Wasserbade[1]) stark eingeengt, der Rückstand über Schwefelsäure und feuchtem Kaliumhydroxyd völlig getrocknet und von Chlorwasserstoff befreit. Dann wurde in siedendem Aceton gelöst, und die filtrierte, stark eingeengte Lösung krystallisieren gelassen. Es kamen schön ausgebildete, sechsseitige Prismen.

[1]) Nach späteren Erfahrungen wird es zweckmäßig sein, zum Fernhalten von Feuchtigkeit im Vakuum auf dem Wasserbade einzukochen.

Schmp. 189—190°. Ausbeute 0.2—0.3 g. Die geringe Ausbeute erklärt sich dadurch, daß ein beträchtlicher Teil von Säureamid unter Ammoniak-Abgabe Spaltung erfahren hat.

0.1360 g Sbst.: 0.2233 g CO_2, 0.0784 g H_2O. — 0.1185 g Sbst.: 20.6 ccm N (19.5°, 751 mm).

$C_8H_{13}O_4N_3$. Ber. C 44.6, H 6.1, N 19.6.
Gef. » 44.8, » 6.4, » 19.7.

Daß eine alkoholische Hydroxylgruppe mit Alkohol und Chlorwasserstoff veräthert wird, erklärt sich durch die acidifizierende Nachbarschaft zweier Carbonyle. Analog verläuft die unter gleichen Bedingungen erfolgende Verätherung der Glyoxalonglykole [1]).

Diacetylverbindung des 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamids.

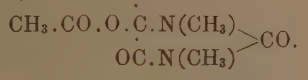
Eine Lösung von 2 g 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamid in 20 g Essigsäureanhydrid wurde ³/₄ Stunden gekocht und dann auf etwa ¹/₄ eingedampft. Der beim Abkühlen entstehende dicke Krystallbrei wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die so gewonnenen 2.2 g Rohprodukt ließen sich, ohne Veränderung zu erfahren, leicht aus kochendem Alkohol krystallisieren (1.7 g Ausbeute) zu schönen, flachen, rechteckig abgeschnittenen Prismen; vielfach mit gerundeten Kanten. Der Stoff schmolz bei 172—173° und sinterte einige Grade zuvor. Die Schmelzpunktsbestimmung konnte mit derselben Probe mehrfach wiederholt werden, wenn längeres Erhitzen auf eine dem Schmelzpunkt nahe liegende Temperatur vermieden wurde.

In warmem Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform, Essigester ist er leicht, in Benzol, Ligroin und Äther schwer löslich.

0.1386 g Sbst.: 0 2266 g CO_2, 0.0635 g H_2O. — 0.1123 g Sbst.: 15.4 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{10}H_{13}O_6N_3$. Ber. C 44.2, H 4.8, N 15.5.
Gef. » 44.6, » 5.1, » 15.4.

Da die Reaktionsfähigkeit des Hydroxylwasserstoffs in Stellung 5 erwiesen ist, ist nicht daran zu zweifeln, daß das eine Acetyl an seine Stelle getreten ist; das zweite Acetyl hat ein Säureamidwasserstoffatom ersetzt:



Damit steht im Einklange, daß das Methylamid der 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoin-5-carbonsäure nur eine Monoacetylvebindung gibt, deren Acetyl den Hydroxylwasserstoff ersetzt hat.

---

[1]) H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 167, 168 [1909].

Oxydation von 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylamid.

0.5 g 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamid, 0.5 g Kaliumpyrochromat, 0.7 g konzentrierte Schwefelsäure und 5 g Wasser wurden ½ Stunde gekocht, wobei die Lösung schließlich auf etwa ein Viertel eingeengt wurde. Beim Erkalten krystallisierten 0.25 g (ber. 0.38 g) Cholesterophan aus, das nach Krystallisation aus Wasser bei 154° schmolz.

Auch durch Einleiten von salpetriger Säure in die eisgekühlte, wäßrige Lösung von 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamid konnte dieselbe Oxydation erzielt werden. Aus 1 g wurden 0.55 g (ber. 0.76 g) Cholesterophan erhalten.

Spaltungen des 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylamids.

1. Mit Bariumhydroxyd. Lösungen von 1 g 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamid in 10 ccm Wasser und von 4 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 25 ccm Wasser wurden gemischt und fünf Minuten gekocht. Dabei entwich Ammoniak und wurde durch die Krystallform seines platinchlorwasserstoffsauren Salzes als solches und als methylaminfrei erwiesen. Der Niederschlag von mesoxalsaurem Barium wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in sehr verdünnter Salzsäure gelöst. Aus dieser Lösung wurde das Barium mit Schwefelsäure unter Vermeidung eines Überschusses, und aus dem Filtrate die Mesoxalsäure durch salzsaures Phenylhydrazin als Phenylhydrazon ausgefällt. Es kamen ährenförmige Gebilde feiner, hellgelber Nädelchen. Ausbeute 0.9 g (ber. 1.1 g). Schmp. 160—164° (Zers.)[1].

0.1516 g Sbst.: 18.0 ccm N (19°, 768 mm).

$C_9H_8O_4N_2$. Ber. N 13.5. Gef. N 13.8.

Im Filtrate vom mesoxalsauren Barium wurde der Dimethylharnstoff nachgewiesen. Es wurde mit Kohlendioxyd ausgefällt, filtriert und zunächst auf dem Wasserbade, später im Vakuumexsiccator stark eingeengt. Durch Sublimation des Rückstandes wurden 0.40 g (ber. 0.47 g) Dimethylharnstoff, Schmp. 107°, erhalten. Der Schmelzpunkt eines Gemisches mit reinem Dimethylharnstoff zeigte keine Depression.

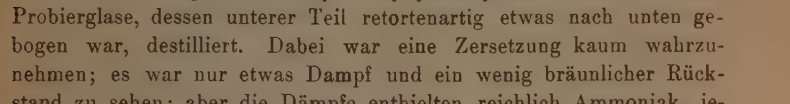
2. Mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd. 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamid verändert sich mit wäßriger Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur nicht. Anders, wenn Wasserstoffsuperoxyd zugegen ist. 0.5 g wurden mit 10 ccm dreiprozentigem Wasser-

---

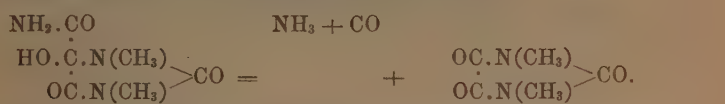
[1]) A. Elbers, Ann. d. Chem. **227**, 356 [1885] gab 158—164° an. H. Clemm, diese Berichte **31**, 1451 Anm. [1898] bestätigte diese Angabe für langsames Erhitzen und fand bei schneller Temperatursteigerung Schmelzen gegen 174° unter Zersetzung.

stoffsuperoxyd und einigen Tropfen Ammoniaklösung übergossen; die dabei entstehende Lösung wurde im Vakuumexsiccator eingedunstet.

Beim Aufnehmen des Rückstandes mit wenig Wasser blieben 0.3 g (ber. 0.38 g) Cholesterophan vom Schmp. 148—150° zurück. Im Filtrate ließ sich nur eine Spur Kohlensäure, wohl aber sehr deutlich Ameisensäure nachweisen. Diese eigenartige Spaltung verläuft demnach im wesentlichen folgendermaßen:



3. Durch Destillation. Eine ähnliche Spaltung erfolgte beim Destillieren. 0.3 g 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamid wurde in einem Probierglase, dessen unterer Teil retortenartig etwas nach unten gebogen war, destilliert. Dabei war eine Zersetzung kaum wahrzunehmen; es war nur etwas Dampf und ein wenig bräunlicher Rückstand zu sehen; aber die Dämpfe enthielten reichlich Ammoniak, jedoch kein Methylamin. Das Destillat erstarrte zu einer blätterigen Krystallmasse, die durch Verreiben mit einigen Tropfen Wasser und Abpressen auf Ton leicht gereinigt werden konnte. Es wurden 0.14 g Cholesterophan erhalten, das nach Krystallisation aus Wasser den Schmelzpunkt des reinen Cholesterophans 154° zeigte.



Lactimid der 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-5-carbonsäure.

Wenn 1.3-Dimethyl-kaffolid im Ölbade erhitzt wird, so bemerkt man bei etwa 180° Schmelzen; oberhalb 210° setzt dann plötzlich eine lebhafte, mit Gasentwicklung verbundene Reaktion ein. Dabei wird die Masse wieder fest. Das entweichende Gas ist Kohlendioxyd.

0.457 g Sbst. verloren so 0.094 g, d. h. 20.6 %.

Genau ebenso hoch berechnet sich der Verlust für ein Mol. Kohlendioxyd. Eine Analyse des Produktes bestätigte das.

0.1378 g Sbst.: 0.2094 g CO_2, 0.0530 g H_2O. — 0.1325 g Sbst.: 28.5 ccm N (16°, 734 mm).

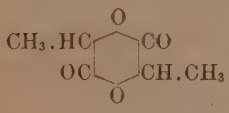
$(C_6H_7O_3N_3)_x$. Ber. C 42.6, H 4.2, N 24.9.
Gef. » 41.4, » 4.3, » 24.2.

Das zur Analyse verwandte Präparat war mit Alkohol ausgekocht worden und für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung im Wasserdampf-Trockenschranke, für die Stickstoff-Bestimmung bei 120° getrocknet worden. Das für einen amorphen und nicht reinigungsfähigen Stoff nicht beträchtliche Defizit

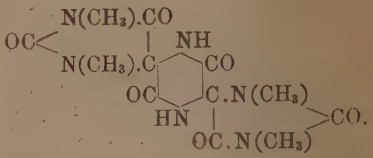
an Kohlenstoff erklärt sich größtenteils daraus, daß das Präparat noch Feuchtigkeitsreste zurückgehalten hat; eine mit ihm ausgeführte Stickstoff-Bestimmung hatte ebenfalls einen zu niedrigen Gehalt, nämlich 23.7 % Stickstoff ergeben.

Der Stoff löste sich in den üblichen Lösungsmitteln nicht. Auch beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure löste oder veränderte er sich nicht. Mit Natronlauge wurde er schon bei Zimmertemperatur langsam unter Spaltung und Ammoniak-Entwicklung (mit Lackmus und Platinchlorwasserstoff nachgewiesen) gelöst. Im Schmelzpunktröhrchen begann er von 310° ab zu sintern und schmolz unter beginnender Zersetzung bei etwa 330° (k. Th.) zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Eine Molekelgewichtsbestimmung war nicht ausführbar.

Wie die folgenden Formeln zeigen, möchte ich den Stoff als ein Analogon zum Lactid auffassen:



Lactid.



Der experimentelle Teil der vorstehenden Arbeit ist fast ausschließlich von Hrn. Dr. P. Krebs bearbeitet worden; ihm gebührt bester Dank für seine eifrige und erfolgreiche Mitarbeit.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

250. Heinrich Biltz: Über den Abbau der Tetramethylharnsäure und über das Allokaffein.

(Eingegangen am 13. Mai 1910.)

Zu den zahlreichen Abbauprodukten des Kaffeins, die noch der Aufklärung harren, gehört das Allokaffein. Es wurde von E. Fischer[1]) bei der Einwirkung von Brom und wasserhaltigem Alkohol auf die aus Kaffein gewonnene 1.3.7-Trimethyl-harnsäure aufgefunden, entstand dabei aber neben dem das Hauptprodukt ausmachenden Äther des 1.3.7-Trimethylharnsäureglykols nur in kleiner Menge und auch nicht jedesmal:

$$C_8H_{10}O_3N_4 + O + H_2O = C_8H_9O_5N_3 + NH_3.$$

Später wurde eine wirkliche Darstellungsmethode für Allokaffein von E. Fischer[2]) gefunden. Es bildet sich als Hauptprodukt beim

[1]) E. Fischer, Ann. d. Chem. **215**, 275 [1882].

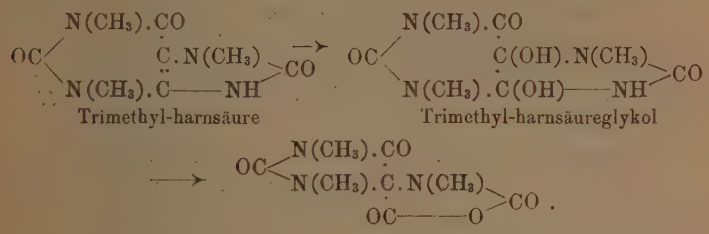
[2]) E. Fischer, diese Berichte **30**, 3011 [1897].

Einleiten von Chlor in eine verdünnte wäßrige Lösung von Tetramethylharnsäure bei 25°:

$$C_9H_{12}O_3N_4 + O + H_2O = C_8H_9O_5N_3 + CH_3.NH_2.$$

Außerdem wurde Allokaffein von E. Schmidt und E. Schilling[1]) bei der Oxydation von Kaffein-methylhydroxyd erhalten; als Oxydationsmittel dienten Kaliumchlorat und Salzsäure und besser noch Brom und Wasser. Da die Formel des Kaffein-methylhydroxyds noch nicht völlig sicher gestellt erschien, war es nicht möglich, aus dieser Gewinnungsmethode einen Schluß auf die Formel des Allokaffeins zu ziehen.

Nach unserer jetzigen Kenntnis ist bei beiden E. Fischerschen Darstellungen als erstes Produkt der Umsetzung ein Glykol der entsprechenden methylierten Harnsäure anzunehmen. Schwieriger ist der weitere Verlauf zu erklären; man könnte Öffnung eines der beiden Ringe annehmen und — unter Abspaltung eines Stickstoffatomes — Schließung zu einem neuen Ringsysteme. Unter Berücksichtigung, daß bei der zuerst erwähnten Gewinnung des Allokaffeins aus Trimethylharnsäure kein Methylamin, sondern Ammoniak austritt, wäre zu schließen, daß die Bindung 4.9 gelöst und das Stickstoffatom 9 ausgetreten ist[2]):



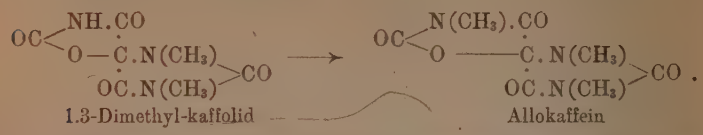
Da im Allokaffein außer in den drei Methylen kein Wasserstoff enthalten ist, müßten bei seiner Bildung mehrere Atomverschiebungen, etwa so, wie die Formel angibt, gleichzeitig erfolgen. Ein so komplizierter Verlauf der Umsetzung ist nicht recht wahrscheinlich; auch besitzt Allokaffein nicht die Eigenschaften eines Säureanhydrids.

Die Aufklärung des Allokaffeins gelang schließlich auf ganz anderem Wege. In der vorhergehenden Arbeit ist das 1.3-Dimethylkaffolid beschrieben. An seiner Konstitution ist nicht zu zweifeln. In ihm ist das eine Imidwasserstoffatom infolge der Nachbarschaft zweier Carbonyle reaktionsfähig und kann durch Natrium oder Silber

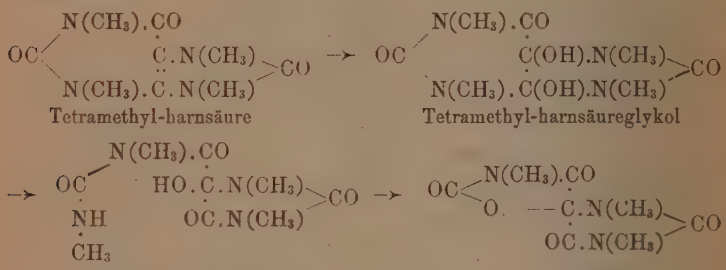
[1]) E. Schmidt, und E. Schilling, Ann. d. Chem. **228**, 159, 164 [1885].

[2]) Das war E. Fischers Ansicht. Diese Berichte **30**, 3012 [1897].

und weiterhin durch Methyl ersetzt werden. Das dabei entstehende 1.3.7-Trimethyl-kaffolid ist Allokaffein:



Die Bildung von Allokaffein aus Tetramethyl-harnsäure ist jetzt verständlich:



Die Öffnung des Alloxanringes an der Bindung 3.4, die hydrolytische Methylamin-Abspaltung und der neue Ringschluß der entstandenen Säure zum lactonähnlichen Gebilde sind völlig analog dem in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Kaffolid-Abbau der 7.9-Dimethyl-harnsäure.

Daß das Glykol der Tetramethyl-harnsäure das erste Produkt der Umsetzung ist, wurde in einer weiteren Versuchsreihe gezeigt, die dies Glykol zu fassen bezweckte. Nach den vorliegenden Erfahrungen hätte es aus Dimethyl-alloxan und symm. Dimethyl-harnstoff entstehen müssen. In der Tat bildet es sich wohl auch; aber selbst bei milder Einwirkung beider Stoffe, worüber im experimentellen Teile nachzulesen ist, geht die Umsetzung weiter, und in quantitativer Ausbeute wird neben der theoretisch zu erwartenden Masse Methylamin als einziges Produkt Allokaffein erhalten. Da die genannten Ausgangsmaterialien wohl meist bequemer zugänglich sind als Tetramethyl-harnsäure, ist diese neue Synthese als Weg zur Darstellung von Allokaffein zu empfehlen. Auch aus Apokaffein ist, wie in der folgenden Arbeit gezeigt werden wird, Allokaffein zu gewinnen.

Beim Kochen mit Wasser geht Allokaffein langsam in Allokaffursäure über, wie Schmidt und Schilling[1]) fanden und Torrey[2])

[1]) E. Schmidt und E. Schilling, Ann. d. Chem. **228**, 171 [1885].
[2]) H. A. Torrey, diese Berichte **31**, 2159 [1898].

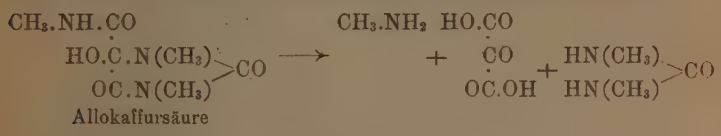
später bestätigte; dabei wird ein Mol. Wasser aufgenommen und ein Mol. Kohlendioxyd abgespalten:

$$C_8H_9O_5N_3 + H_2O = C_7H_{11}O_4N_3 + CO_2.$$

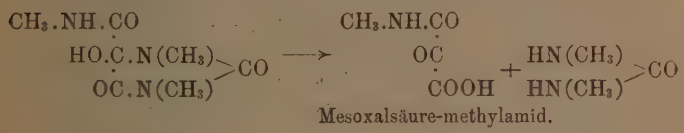
Die Umsetzung entspricht vollkommen der Überführung von 1.3-Dimethyl-kaffolid in 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamid. Allokaffursäure wäre demnach 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylmethylamid. Damit steht ihr Verhalten, über das im experimentellen Teil eingehend gehandelt ist, vollkommen im Einklange.

Dieselbe Allokaffursäure entstand bei Versuchen, Methylamin an Allokaffein anzulagern; dabei hätte 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoyl-7.9-dimethylharnstoff oder vielleicht auch E. Fischers »Oxy-tetramethylharnsäure«[1]) gebildet werden können. Ebenso wie Methylamin wirkten Äthylamin und Ammoniak.

Allokaffursäure wurde von Schmidt und Schilling und später von Torrey mit Bariumhydroxyd gespalten. Die Resultate stehen im besten Einklange mit der neuen Formulierung und entsprechen vollkommen der Spaltung des 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylamids. Bei energischer Einwirkung von Bariumhydroxyd wurden Methylamin, Mesoxalsäure und Dimethylharnstoff erhalten, bei milderer Einwirkung (Torrey) aber Mesoxalsäure-methylamid und Dimethyl-harnstoff.

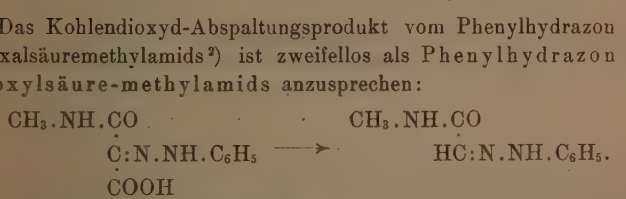


Allokaffursäure



Mesoxalsäure-methylamid.

Das Kohlendioxyd-Abspaltungsprodukt vom Phenylhydrazon des Mesoxalsäuremethylamids[2]) ist zweifellos als Phenylhydrazon des Glyoxylsäure-methylamids anzusprechen:



Die Bildung von Allokaffein aus 1.3.7-Trimethylharnsäure ist völlig unklar. Wenn sie wirklich eintritt, muß der Vorgang sehr kompliziert sein, so daß seine Aufklärung des Interesses entbehrt.

---

[1]) E. Fischer, diese Berichte **30**, 3012 [1897].

[2]) H. A. Torrey, diese Berichte **31**, 2162 [1898].

Ich muß aber bemerken, daß ich bei Überführung von mehreren Hundert Grammen Trimethyl-harnsäure, die ich von der chemischen Fabrik C. F. Böhringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, in hohem Grade von Reinheit erhielt, nie auch nur eine Spur Allokaffein erhalten konnte. Ich möchte deshalb, wenn auch mit aller Reserve, die Vermutung aussprechen, daß die alten Präparate von Trimethylharnsäure, aus denen sich etwas Allokaffein bildete, Tetramethylharnsäure enthalten haben. Die Trimethylharnsäure war damals aus 8-Äthoxy-kaffein und vielleicht auch aus 8-Methoxy-kaffein gewonnen worden, welch letzteres, wie W. Wislicenus und H. Körber[1]) gezeigt haben, unter gewissen Umständen in Tetramethylharnsäure übergehen kann.

1.3.7-Trimethyl-kaffolid (Allokaffein).

Im Folgenden seien zunächst die neuen Bereitungsmethoden für Allokaffein zusammengestellt. Es wurde erhalten aus Dimethyl-alloxan und Dimethyl-harnstoff unter den verschiedensten Bedingungen, ferner aus Monomethyl-alloxan und Dimethyl-harnstoff und schließlich beim Methylieren von 1.3-Dimethyl-kaffolid oder von 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylharnstoff. Über seine Darstellung aus Apokaffein ist in der folgenden Arbeit berichtet.

Synthese von Allokaffein aus Dimethyl-alloxan und Dimethyl-harnstoff.

1. Durch Schmelzen. Beim schnellen, aber vorsichtigen Zusammenschmelzen von krystallwasserhaltigem Dimethylalloxan mit dem halben Gewichte symmetrischem Dimethylharnstoff im Probierglase entstand eine tiefrotviolette Schmelze; sie löste sich in wenig Wasser und einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure unter Entfärbung; beim Abkühlen kamen bald kleine Krystalldrusen, und schließlich gestand die Masse zu einem dicken Krystallbrei. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde ein Reinprodukt in recht guter Ausbeute erhalten.

0.1371 g Sbst.: 0.2140 g CO_2, 0.0486 g H_2O.

$C_8H_9O_5N_3$. Ber. C 42.3, H 4.0.
Gef. » 42.6, » 4.0.

2. In angesäuerter, wäßriger Lösung. 10.3 g krystallwasserhaltiges Dimethylalloxan ($^1/_{20}$ Mol) und 4.5 g (4.4 g = $^1/_{20}$ Mol) symmetrischer Dimethylharnstoff wurden bei Zimmertemperatur mit 10 ccm Wasser und 5 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Stoffe gingen langsam in Lösung; aber schon ehe alles gelöst war, setzte Krystallabscheidung ein, und am nächsten Tage war ein dicker Krystallbrei von Allokaffein gebildet. Nach zwei Tagen wurde abgesaugt, die Krystallmasse (etwa 10.6 g) mit Wasser und

[1]) W. Wislicenus und H. Körber, diese Berichte **35**, 1991 [1902]; vergl. auch E. Fischer, diese Berichte **30**, 552 [1897].

dann mit wenig Alkohol gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet; im Wasserdampf-Trockenschranke würde sie sich infolge Anwesenheit von Spuren Dimethylalloxan rötlich färben. Das Filtrat wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und feuchtem Kaliumhydroxyd bei Zimmertemperatur eingedampft; die dabei entstandene Krystallmasse wurde mit wenig Wasser verrieben und abgesaugt; so wurden noch weitere 0.3—0.6 g Allokaffein gewonnen. Die Gesamtausbeute beträgt also 10.9—11.2 g (ber. 11.35 g). Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingeengt, der Rückstand im Trockenschranke bei 120° getrocknet, mehrfach mit Essigester ausgekocht und wieder getrocknet. Es blieben 3.3 g farblose Krystalle, die sich als Methylammoniumchlorid erwiesen. Methylammoniumchlorid löst sich in Benzol, Äther, Chloroform, Essigester kaum oder gar nicht, dagegen leicht in Wasser, Eisessig und Alkohol. Aus konzentrierter, alkoholischer oder Eisessig-Lösung krystallisiert es auf Zusatz von Äther schön aus, schmilzt dann scharf bei 231—232°, sublimiert und kann außer durch den Schmelzpunkt leicht durch die typische Krystallform des platinchlorwasserstoffsauren Salzes, nämlich sechsseitige Blättchen, durch seinen Halogengehalt usw. erkannt werden. Die erhaltene Masse Methylammoniumchlorid entspricht der Theorie (ber. 3.4 g). Der Essigester-Auszug gab nach Einengen eine geringe Menge hübscher Kryställchen des im Überschuß angewandten Dimethylharnstoffs.

Das so gewonnene Allokaffein war fast rein. Durch Krystallisation aus 700 g Alkohol werden aus 10.9 g 10.8 g Reinprodukt erhalten, das nunmehr im Wasserdampf-Trockenschranke getrocknet werden durfte. Die Ausbeute übersteigt also 95 % der Theorie. Dies Verfahren ist zur Allokaffein-Bereitung vor allen übrigen zu empfehlen. Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Dimethyl-alloxan}}{C_6H_6O_4N_2} + \underset{\text{Dimethyl-harnstoff}}{C_3H_8ON_2} = \underset{\text{Allokaffein}}{C_8H_9O_5N_3} + \underset{\text{Methylamin.}}{CH_3.NH_2}$$

Auch in kleinem Maßstabe gelingt die Umsetzung gleich gut. Aus 2 g Dimethylalloxan wurden so mehrfach 1.7—1.9 g Allokaffein (ber. 2.2 g) und 0.45 g Methylammoniumchlorid (ber. 0.66) erhalten. Wird bei der Darstellung erheblich weniger Chlorwasserstoff zugesetzt, als angegeben ist, so sind der Krystallmasse am nächsten Tage reichlich tiefrote Kryställchen beigemengt, die durch mehrfaches Verreiben und Waschen mit Wasser weggelöst werden können. Sie wurden nicht näher untersucht, bestehen aber höchst wahrscheinlich aus methyliertem Murexid.

3. In neutraler, wäßriger Lösung. Um zu prüfen, ob die Umsetzung zwischen Dimethylalloxan und Dimethylharnstoff nicht beim Glykol zum Stehen gebracht wurden kann, wurden beide unter Ausschluß von Säure in wäßriger Lösung auf einander einwirken gelassen. Aber auch so bildete sich Allokaffein; da das eben erwähnte rote Nebenprodukt dabei in größerer Menge entstand, war die Ausbeute geringer.

1 g krystallwasserhaltiges Dimethylalloxan und 0.5 g Dimethylharnstoff lösten sich in 2 g Wasser bei Zimmertemperatur langsam auf. Bald färbte sich die Lösung tief purpurrot, und nach einer Stunde begann Krystallab-

scheidung. Am nächsten Morgen lag ein dicker Krystallbrei vor, der aus den typischen Allokaffein-Krystallen und Büscheln fuchsinroter Nadeln bestand. Durch Verreiben und wiederholtes Auswaschen mit Wasser konnten die letzteren größtenteils entfernt werden, worauf das Allokaffein aus Alkohol krystallisiert wurde. Ausbeute 0.5 g.

Die Bildung des roten Nebenproduktes konnte durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd vermieden werden; doch sank die Ausbeute von Allokaffein noch weiter, nämlich auf 0.3 g.

Diese Versuche unter 2. und 3. lehren, daß Spaltung und Übergang von Tetramethyl-harnsäureglykol in Allokaffein weder durch niedere Umsetzungstemperatur, noch durch Fernhalten von Säure vermieden werden kann. Tetramethyl-harnsäureglykol muß also ein außerordentlich unbeständiger Stoff sein; seine Unbeständigkeit beruht auf dem Vorhandensein von Methylgruppen im Alloxankerne.

4. In Eisessig-Lösung. Auch in Gegenwart von Eisessig vereinigen sich Dimethylalloxan und Dimethylharnstoff zu Allokaffein. Einmal wurde 1 g Dimethylalloxan-Pulver mit einer Lösung von 0.5 g *symm.* Dimethylharnstoff in 1 g Eisessig bei 70—80° umgesetzt; ein anderes Mal wurde das Gemisch beider mit Eisessig bei Zimmertemperatur stehen gelassen. In beiden Fällen bildete sich in fast quantitativer Ausbeute Allokaffein und daneben ein wenig des mehrfach erwähnten roten Stoffes.

Synthese von Allokaffein aus Monomethyl-alloxan und Dimethyl-harnstoff.

1 g gepulvertes Methylalloxan-monohydrat und 0.7 g Dimethylharnstoff lösten sich leicht in 5 g Wasser. Nach Zugabe von 2 g konzentrierter Salzsäure blieb die Mischung im Vakuumexsiccator neben Schwefelsäure und angefeuchtetem Kaliumhydroxyd über Nacht stehen. Der dabei gebildete dicke Krystallbrei wurde abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat gab bei nochmaligem Eindunsten im Vakuumexsiccator und Aufnehmen mit wenig kaltem Wasser noch eine zweite Portion von 0.05 g, zusammen 0.95 g (ber. 1.30 g). Durch Krystallisation aus Alkohol wurden 0.9 g reines Allokaffein erhalten.

Das Filtrat vom zweiten Roh-Allokaffein hinterließ beim völligen Eindunsten im Vakuumexsiccator eine schmierige Krystallmasse. Sie wurde mit Alkohol befeuchtet und abgesaugt. Es blieben 0.2 g reines Ammoniumchlorid, das durch Löslichkeit, Sublimation und Krystallform des platinchlorwasserstoffsauren Salzes identifiziert und als methylaminfrei befunden wurde. Den erhaltenen 0.95 g Allokaffein würden 0.22 g Ammoniumchlorid entsprechen.

Besonders interessant ist bei dieser Synthese, daß die Methylimingruppe des Methylalloxans der entstehenden Verbindung erhalten bleibt, und daß nur Ammoniak austritt. Bei Bildung des — unbeständigen — 1.7.9-Trimethyl-harnsäureglykols ist das Methyl des Alloxans also an Stelle 1 und nicht an Stelle 3 getreten.

Allokaffein aus 1.3-Dimethyl-kaffolid über dessen Silbersalz.

1.3-Dimethylkaffolid setzt sich in wäßriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd in der Weise um, daß ein Wasserstoffatom durch Silber ersetzt wird; dafür kommt nur das einzige nicht als Methylwasserstoff vorhandene Wasserstoffatom in Stellung 7 in Frage. Die Silberverbindung ist demnach als 1.3-Dimethylkaffolid-7-silber zu bezeichnen. Sie reagiert mit Methyljodid in offenem Gefäße schon bei Zimmertemperatur oder nach kurzem Anwärmen und setzt sich fast quantitativ zu 1.3.7-Trimethylkaffolid um; dies ist mit Allokaffein identisch.

1.3-Dimethyl-kaffolid-7-silber. Eine warme, ziemlich konzentrierte, wäßrige Lösung von 2 g 1.3-Dimethylkaffolid wurde mit feuchtem, gut ausgewaschenem Silberoxyd geschüttelt und nach kurzer Zeit noch warm filtriert. Beim Abkühlen krystallisierte das Silbersalz langsam in farblosen, dicken Krusten aus; es konnte aus warmem Wasser bequem umkrystallisiert werden, wobei farblose, glänzende, dicke, vierseitige Säulen mit fast rechteckig aufgesetzter Endfläche kamen.

Die Analyse gab — wie auch sonst bei ähnlichen Silbersalzen — keine scharfen Werte.

0.2054 g Sbst: 0.0671 g Ag. — 0.1510 g Sbst.: 0.0493 g Ag.
$C_7H_6O_5N_3Ag$. Ber. Ag 33.7. Gef. Ag 32.7, 32.6.

Methylierung zu 1.3.7-Trimethyl-kaffolid. Beim Übergießen von 2.5 g reinem Silbersalz, das mit wenig trocknem Silberoxyd[1]) gemengt war, mit Methyljodid setzte sofort lebhafte Reaktion ein, wobei die Mischung ins Sieden kam. Zuletzt wurde das Probierrohr mit dem Gemische zwei Stunden im Wasserbade erhitzt, wobei das überschüssige Methyljodid wegkochte. Der Rückstand wurde mehrfach mit Alkohol ausgekocht; aus dem eingeengten Filtrate krystallisierten 1.4 g (ber. 1.77 g) reines Allokaffein in typischer Krystallform vom Schmp. 205°.

Die direkte Methylierung von 1.3-Dimethylkaffolid mit Methylsulfat und Natronlauge ist möglich; doch ist die Ausbeute wenig befriedigend, weil Kaffolide in alkalischer Lösung sehr unbeständig sind. Aus 2.1 g 1.3-Dimethylkaffolid wurden nur 0.4 g Allokaffein erhalten.

Allokaffein aus 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylharnstoff durch Methylieren.

Durch vorsichtiges Methylieren von 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylharnstoff in wäßriger Lösung mit Methylsulfat gelang es, das Wasserstoffatom in Stellung 7 durch Methyl zu ersetzen. Gleichzeitig tritt Ammoniak aus und Allokaffein entsteht:

$$C_7H_{10}O_5N_4 + CH_3.SO_4.CH_3 = C_8H_9O_5N_3 + CH_3.SO_4.NH_4.$$

---

[1]) Alkylierungen mit Silberoxyd sind von T. Purdie und von J. C. Irvine vielfach mit Erfolg ausgeführt worden. Vergl. z. B. Chem. News **86**, 191 [1902]; Chem. Zentralbl. **1902**, II, 1248.

Diese Darstellung von Allokaffein, die wegen der nebenhergehenden Spaltung des Allokaffeins zu Allokaffursäure und der entsprechenden des 1.3-Dimethylkaffolids wenig ergiebig ist, hat insofern ein großes Interesse, als sie zeigt, daß bei der Isomerisierung des 7.9-Dimethyl-harnsäureglykols kein Stoff entstehen kann, der ein Carboxyl besitzt; denn in diesem Falle müßte Methyl an das Carboxyl treten; was, wie gesagt, nicht der Fall ist.

Eine Lösung von 3 g 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylharnstoff in 3 ccm Wasser wurde mit 4 g Methylsulfat versetzt und durch Zugabe von Natronlauge eben stets alkalisch erhalten. Aus der zuletzt schwach angesäuerten Lösung schieden sich beim Stehen über Nacht 1.8 g Krystallspieße ab, die sich nach Krystallisation aus Benzol als reines Allokaffein erwiesen. Schmp. 204—205°. Dieser Befund wurde durch die Löslichkeitsverhältnisse, die Krystallform, den Mischschmelzpunkt und die Analyse bestätigt.

0.1458 g Sbst.: 0.2230 g CO_2, 0.0534 g H_2O. — 0.1447 g Sbst.: 23.2 ccm N (17°, 754.5 mm).

$C_8H_9O_5N_3$. Ber. C 42.3, H 4.0, N 18.5.
Gef. » 41.7, » 4.1, » 18.5.

Alle so erhaltenen Präparate von Allokaffein waren identisch mit einer Probe, die nach E. Fischers Vorschrift aus Tetramethylharnsäure dargestellt war.

Über die Eigenschaften des Allokaffeins ist zu bemerken: Meine Präparate von Allokaffein lösten sich in siedendem Alkohol mit der Löslichkeit etwa 1.6, in siedendem Wasser mit der Löslichkeit ungefähr 0.5; diese letztere Angabe gibt nur eine rohe Vorstellung der Löslichkeit in Wasser, da gleichzeitig Umsetzung eintritt. E. Fischer gab für sein Präparat die Löslichkeit 1.67 in siedendem Alkohol an und bemerkte, daß der Stoff in siedendem Wasser viel weniger löslich sei. Allokaffein löst sich leicht in heißem Eisessig (Löslichkeit etwa 30), weniger in Benzol (Löslichkeit etwa 3.5), Aceton, Chloroform und Anilin und äußerst wenig in Äther und Ligroin. Da seine Löslichkeit in Alkohol bei Zimmertemperatur minimal ist, ist Alkohol trotz der geringen Löslichkeit des Stoffes ein sehr bequemes Krystallisationsmittel: beim Abkühlen der Lösung krystallisiert fast alles wieder aus. Auch Benzol kann verwandt werden, doch muß das Filtrat stark eingeengt werden, ehe Krystalle kommen. Für die Krystallisation größerer Präparate ist Eisessig bei weitem das zweckmäßigste Lösungsmittel; beim Umkrystallisieren von 10 g Allokaffein aus 50 g Eisessig kamen beim Abkühlen 9.3 g und aus der eingekochten Mutterlauge 0.5 g rein heraus.

Unsere Präparate von reinem Allokaffein schmolzen ohne Zersetzung bei 205° (k. Th.); Schmidt und Schilling gaben 196°,

E. Fischer 203° (korr. 206°) an. Über die Krystallform unserer Präparate stellte Hr. Prof. A. Johnsen in Kiel fest:

Allokaffein. Das Krystallsystem ist anscheinend rhombisch, wie schon O. Lüdecke[1]) ermittelte, jedoch pseudohexagonal mit Drillingsbildung nach (110). Doppelbrechung nicht stark; negativ. Die Vertikalachse ist spitze Bisectrix. Der Achsenwinkel ist klein und für blaue Strahlen größer als für rote. Die Krystalle sind stets verdrillingt und zeigen (110), (111) und ein (hhl); sie sind gestreckt nach der Vertikalachse. Farbe wasserhell. Die Oberfläche der Krystalle erscheint treppenförmig infolge oscillatorischen Wechsels von (110) und (111).

Kleine Mengen Allokaffein lassen sich ohne Zersetzung destillieren. Allokaffein ist überhaupt das beständigste aller bisher bekannten Kaffolide.

1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoyl-methylamid (Allokaffursäure).

Allokaffursäure wurde von Schmidt und Schilling[2]) entdeckt und »Methyl-kaffursäure« genannt. Ihre Untersuchung wurde von Torrey[3]) wiederholt und vollständig bestätigt. Allokaffursäure entsteht beim Kochen einer wäßrigen Allokaffein-Lösung unter Wasser-Aufnahme und Kohlendioxyd-Abgabe:

$$C_8H_9O_5N_3 + H_2O = C_7H_{11}O_4N_3 + CO_2.$$

Wir verwandten zu ihrer Darstellung gewöhnlich 4 g Allokaffein und 150 ccm Wasser, die in bedecktem Becherglase 1—2 Stunden bis zur Lösung gekocht wurden. Dann wurde zunächst auf freier Flamme, später auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Ausbeute 3.5 g, d. h. quantitativ. Der strahlig erstarrende Rückstand ist für präparative Zwecke genügend rein; er kann leicht im Erlenmeyer-Kölbchen aus wenig Essigester krystallisiert werden. Ein Zusatz von Äther, der für die Krystallisation weniger reiner Präparate empfehlenswert ist, war hier nicht erforderlich. Es kamen zu Büscheln vereinigte, vierkantige, schräg abgeschnittene Säulen oder flache, dachförmig endigende Lamellen.

Allokaffursäure schmilzt ohne Zersetzung bei 168½—169½° (k. Th.), vorausgesetzt, daß das Präparat vorher schon einmal geschmolzen war. Wird die Schmelzpunktsbestimmung mit einem aus Essigester krystallisierten Präparate ausgeführt, so beobachtet man von 155° ab leichtes Sintern und bei 165—166° etwa Schmelzen. Verwendet man dagegen Krystalle, die in der Lösung, aus der sie ge-

[1]) O. Lüdecke, Ann. d. Chem. **228**, 170 [1885]. In Beilsteins Handbuch 3. Aufl., III, 962 findet sich ohne Zitat die Angabe, daß Allokaffein aus Wasser in trimetrischen Krystallen käme.

[2]) E. Schmidt und E. Schilling, Ann. d. Chem. **228**, 171 [1885].

[3]) H. A. Torrey, diese Berichte **31**, 2160 [1898].

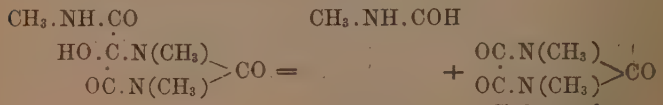
kommen sind, längere Zeit — z. B. zwei Monate — gestanden haben, wobei sie gewachsen sind, aber schlechter ausgebildet erscheinen, so findet man höhere Schmelzpunkte. Wir beobachteten von 168° ab leichtes Sintern und zwischen 175—185° unscharfes Schmelzen. Diese Schmelzpunktserhöhung beim Stehenlassen der Krystalle mit der Mutterlauge hat schon Torrey beobachtet. Sehr eigenartig und für den Stoff charakteristisch ist nun, daß sowohl die höher als auch die niedriger schmelzenden Proben nach dem Erstarren bei erneuter Schmelzpunktsbestimmung nunmehr scharf bei 168½—169½° schmelzen; und zwar gleichgültig, ob die Probe von selbst erstarrt oder mit einem beliebigen der beiden Präparate angeimpft war.

Allokaffursäure löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, weniger und langsamer in Essigester und kaum in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Beim Kochen mit Thionylchlorid verändert sie sich nicht, krystallisiert vielmehr aus der Lösung unverändert und reichlich wieder aus. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird sie nur sehr langsam unter Abspaltung von etwas Methylamin angegriffen. Die Hauptmenge wurde aus dem Abdampfungsrückstande unverändert zurückerhalten; der Unterschied in der Beständigkeit gegen 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamid ist bemerkenswert. Allokaffursäure erwies sich, wie zu erwarten war, optisch-inaktiv.

Spaltung von Allokaffursäure beim Destillieren.

Allokaffursäure läßt sich leicht destillieren, verändert sich dabei aber, wie der auftretende Geruch nach Acetamid zeigt. Das sofort erstarrende Destillat wurde zunächst aus Chloroform und dann noch einmal aus Wasser krystallisiert. So wurde in reichlicher Ausbeute Cholesterophan (Schmp. 154° ohne Zersetzung) erhalten; aus Wasser sehr dünne, stark glänzende Tafeln von rhombischem oder sechsseitigem Umrisse und Wachstumsformen davon. Die Chloroform-Mutterlauge wurde eingedunstet. Eine Probe des Rückstandes entwickelte mit einem Tropfen Natronlauge Methylamin, das am Geruche und der Krystallform des platinchlorwasserstoffsauren Salzes erkannt wurde. Eine zweite Probe wurde mit etwas verdünnter Schwefelsäure destilliert; im Destillate konnte Ameisensäure durch ihre reduzierende Wirkung auf Mercurichlorid und Silberammoniaknitrat nachgewiesen werden.

Die Spaltung verläuft nach folgendem Schema:



Sie entspricht der Spaltung von Milchsäure in Acetaldehyd und Ameisensäure:

$$HO.CO.[(H)O]CH.CH_3 = HO.COH + OCH.CH_3.$$

Die freie Hydroxylgruppe der Allokaffursäure in Stellung 5 wurde durch Darstellung einer Acetylverbindung, eines Äthyl- und Methyläthers, nachgewiesen. Besonders wichtig ist die Acetylverbindung, deren Existenz dafür spricht, daß Allokaffursäure kein Carboxyl enthält, also keine wahre Carbonsäure ist. Das Hydroxyl ist durch die Nachbarschaft zweier Carbonyle so stark acidifiziert, daß es sich fast ebenso leicht wie das Hydroxyl eines Carboxyls mit Alkohol und Chlorwasserstoff veräthern läßt. Ein ähnliches Verhalten zeigten die Diphenylglyoxalonglykole[1]).

5'-Acetyl-allokaffursäure.

Eine Lösung von 1 g Allokaffursäure in 5 g Essigsäureanhydrid wurde $1^1/_2$ Stunden unter Rückfluß gekocht und dann auf ein Drittel eingeengt. Beim Erkalten erstarrte sie zu einem dicken Krystallbrei, der nach mehreren Stunden abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde; 1.2 g. Das Filtrat gab nach weiterem Einengen noch 0.1 g. Ausbeute 1.3 g; ber. 1.4 g. Umkrystallisiert wurde aus wenig Aceton unter Zusatz von Benzol; es krystallisierten gut ausgebildete, flächenreiche Prismen, die zuweilen zu schiefen Zwillingskreuzen zusammengelagert waren. Reinausbeute 1.2 g. Der Schmelzpunkt wurde am kurzen Thermometer bei $194^1/_2$—$195^1/_2{}^0$ (ohne Zersetzung) beobachtet; die Schmelzpunktsbestimmung konnte mit derselben Probe mehrfach wiederholt werden. Das Rohprodukt schmolz bei der gleichen Temperatur. Zur Analyse wurde das Präparat bei 120° getrocknet.

0.1513 g Sbst.: 0.2457 g CO_2, 0.0738 g H_2O. — 0.1516 g Sbst.: 22.3 ccm N (14°, 754.5 mm).

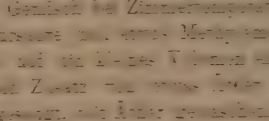
$C_9H_{13}O_5N_3$. Ber. C 44.4, H 5.4, N 17.3.
Gef. » 44.3, » 5.5, » 17.2.

Die Acetylverbindung löste sich kaum in Äther, sehr wenig in Benzol, reichlich in Alkohol, Eisessig und Aceton (Löslichkeit etwa 19) und sehr leicht in Chloroform. Sehr gut ausgebildete Krystalle kamen aus einem Gemische von Chloroform und Benzol. Auch aus Wasser, in dem sich die Acetylverbindung weniger leicht löst, kamen Krystalle; Verseifung war dabei nicht wahrzunehmen.

---

[1]) H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 167 [1909].

1,3-Dimethyl-6-äthoxy-pyrimidyl-methylimid.



5'-Äthyl-allokaffursäure.

[illegible]

Die Hydrate sind nur ausgebildete Prismen oder bei schneller Abscheidung Nadeln, die häufig zu Büscheln vereinigt sind. Bezüglich der ersteren stellte Hr. Prof. A. Johnsen, Kiel, fest:

5'-Äthyl-allokaffursäure. Krystallsystem monoklin. Tafeln (010), [illegible] (001), (011); etwas gestreift parallel zu optischer Achsenebene parallel (010); wasserhell.

Bei Herstellung im größeren Maßstabe ist [illegible] zu achten, daß Fenchelöl keine Bestandteile der ätherischen Öle, welche [illegible] Bildung [illegible] erhalten wird, da sie die Verseifung der [illegible] und anderseits Verseifung der Säure-Methylamidgruppe begünstigen. Man destilliert [illegible] im Vakuum aus dem Wasserbade ab, nimmt den Rückstand mit Chloroform aus und verarbeitet die Chloroformlösung in der angegebenen Weise.

0.1380 g Subst.: 0.2342 g CO_2, 0.0824 g H_2O. — 0.1574 g Subst.: 24.8 ccm N (14°, 762 mm).

$C_9H_{12}O_4N_2$. Ber. C 47.1, H 6.6, N 18.4.
Gef. » 47.0, » 6.8, » 18.7.

Die Äthylsäure [illegible] Essigäther und Wasser, leicht in Benzol und Chloroform, [illegible] in Äther und Ligroin. Eine Probe konnte im Probierröhrchen ohne wesentliche Zersetzung [illegible], während Allokaffursäure [illegible] zerfällt: das farblose, zunächst amorphe Destillat sonderte langsam einige Krystallchen ab und er-

starrte dann bei Wasserbad-Temperatur bald völlig zu einer Krystallmasse, die nach Waschen mit Äther den richtigen Schmelzpunkt des Äthyläthers zeigte. Auch beim Eindampfen seiner wäßrigen Lösung auf dem Wasserbade veränderte sich der Äthyläther nicht; ebenso wenig bei kurzem Kochen mit konzentrierter Salzsäure. Wurde er dagegen zweimal mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade abgeraucht, so erfolgte Verseifung: aus 0.6 g wurden 0.2 g reine Allokaffursäure erhalten. Ein sehr kleiner Bruchteil der Allokaffursäure war dabei zersetzt worden, wie daraus folgt, daß beim Auskochen des Abdampfungsrückstandes mit reichlicher Menge Chloroform einige Krystallchen Methylammoniumchlorid zurückblieben. Aus der Chloroformlösung krystallisierte die Allokaffursäure in glänzenden, äußerst dünnen, rechteckigen Tafeln mit abgeschrägten Ecken; die Krystalle wurden beim Trocknen trüb und waren deshalb unter dem Mikroskope nicht ganz farblos aus, wie das bei anderen Stoffen gelegentlich ebenfalls zu beobachten war; sie waren aber völlig rein.

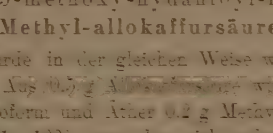
1.3-Dimethyl-5-methoxy-hydantoyl-methylamid. 5'-Methyl-allokaffursäure.

Der Methyläther wurde in der gleichen Weise wie der Äthyläther hergestellt und gereinigt. Aus 0.5 g Allokaffursäure wurden nach zweimaliger Krystallisation aus Chloroform und Äther 0.2 g Methyläther gewonnen. Der Schmelzpunkt lag bei 121—122°, war aber nicht sehr scharf und würde bei einer Neudarstellung in größerem Maßstabe vielleicht um ein paar Grade höher gefunden werden.

0.1391 g Sbst.: 23.3 ccm N (15°, 758 mm).

$C_8H_{13}O_4N_3$. Ber. N 19.6. Gef. N 19.5.

1.3-Dimethyl-hydantoyl-methylamid (Desoxy-allokaffursäure).



4 g Allokaffursäure wurden mit 12 g Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1.96 übergossen; durch Zusatz von etwas Jodphosphonium wurde entfärbt und damit fortgefahren, sobald sich nach einigem Umschütteln und gelegentlichem, vorsichtigem Anwärmen auf dem Wasserbade wieder freies Jod abgeschieden hatte. Als nach etwa einer Stunde Jod nur noch langsam frei wurde, wurde nach erneuter Zugabe von Jodphosphonium kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, die farblose Lösung stark mit Wasser verdünnt und durch Zugabe von Bleicarbonat, später von Bleihydroxyd von Jodwasserstoff und Phosphorsäure befreit. Das durch Waschwasser weiterhin verdünnte Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und im Vakuum auf dem Wasserbade völlig eingedampft; nach Entfernung des Wassers begann der Rückstand in schönen Nädelchen zu sublimieren. Er wurde mit

wenig wasserfreiem Alkohol aus dem Kölbchen gelöst. Aus dem eingeengten Filtrate kamen schöne, farblose, flache Prismen mit schräger oder dachförmiger Endigung in fast quantitativer Ausbeute: 3.3 g (ber. 3.7 g). Nach Umkrystallisation aus Alkohol war das Präparat rein. Schmp. 180°, Sintern von etwa 170° ab. Aus der stark eingeengten Mutterlauge kamen feine Nädelchen vom Schmp. 220° (Zers.); ihrer geringen Menge (0.05—0.1 g) wegen konnten sie nicht aufgeklärt werden.

Der Stoff löste sich leicht in kochendem Alkohol (Löslichkeit etwa 17 1/2), Methylalkohol, Aceton, Essigsäure, Chloroform, wenig in Essigester und kaum in Äther, Benzol und Ligroin. Da er in kaltem Alkohol sich nur wenig löst, so kann er aus Alkohol bequem krystallisiert werden.

0.1387 g Sbst.: 0.2302 g CO_2, 0.0754 g H_2O. — 0.1406 g Sbst.: 27.0 ccm N (20°, 778 mm).

$C_7H_{11}O_3N_3$. Ber. C 45.4, H 6.0, N 22.7.
Gef. » 45.3, » 6.1, » 22.6.

Mit Bariumhypophosphitlösung konnte Allokaffursäure nicht reduziert werden. Beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade veränderte sie sich nicht; als Bariumhydroxyd zugesetzt wurde, erfolgte Spaltung in Methylamin, Mesoxalsäure und Dimethylharnstoff.

Die Reduktion von Allokaffursäure zu Desoxy-allokaffursäure spricht für unsere Auffassung der Allokaffursäure als Methylamid einer substituierten Milchsäure. Sie hat Analoge in der Reduktion der Milchsäure mit Jodwasserstoff zu Propionsäure[1]) oder der Benzilsäure zu Diphenylessigsäure[2]).

Oxydation von Desoxy-allokaffursäure zu Allokaffursäure.

Eine Lösung von 0.5 g Desoxy-allokaffursäure in 30 g Wasser wurde bei Zimmertemperatur mit Chlor gesättigt und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieben 0.5 g Allokaffursäure in strahligen Krystallen zurück; sie zeigte nach Krystallisation aus Essigester (Ausbeute 0.45 g) das typische Verhalten des Stoffes beim Schmelzen.

Die Reaktion entspricht der bekannten Überführung von Säuren in α-Halogensäuren und deren Umsetzung mit Wasser zu α-Oxysäuren, z. B. Diphenylessigsäure → Diphenylbromessigsäure → Benzilsäure[3]).

---

[1]) E. Lautemann, Ann. d. Chem. **113**, 217 [1860].
[2]) A. Jena, Ann. d. Chem. **155**, 84 [1870].
[3]) R. Symons und Th. Zincke, Ann. d. Chem. **171**, 131 [1874].

Versuche zur Spaltung der Desoxy-allokaffursäure mit Basen.

Beim Erwärmen von Desoxy-allokaffursäure mit der fünffachen Masse krystallisierten Bariumhydroxyds und der 50-fachen Masse Wasser auf dem Wasserbade entwich reichlich Methylamin. Gleichzeitig kam ein weißer Niederschlag, dessen Masse 1 Mol. Bariumcarbonat entsprach und aus diesem, wenn nicht ganz, so doch größtenteils, bestand. Im Filtrate hätte Dimethylhydantoin enthalten sein können, doch gelang es auf keine Weise, diesen bis jetzt unbekannten Stoff zu isolieren.

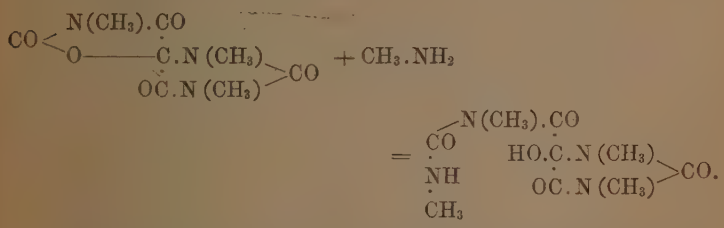
Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf Allokaffein.

Ehe die Konstitution des Allokaffeins erkannt war, kam, wie in der Einleitung ausgeführt ist, die dort verzeichnete oder eine ähnliche Formel eines Dicarbonsäureanhydrids in Frage. Um auf sie zu prüfen, habe ich die Einwirkung von Methylamin auf Allokaffein studiert: ein Dicarbonsäureanhydrid hätte dabei mit zwei Mol. Methylamin unter Abgabe eines Mol. Wasser ein Dicarbonsäuremethylamid geben können, dessen Existenz für die Formulierung des Allokaffeins von Bedeutung gewesen wäre.

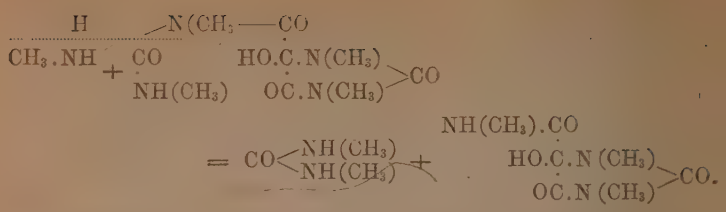
Ein solches Säuremethylamid bildet sich jedoch nicht. Vielmehr ist aus der Umsetzung nur Allokaffursäure und symmetrischer Dimethylharnstoff zu isolieren; beide in reichlicher Ausbeute. Allokaffein verliert unter Aufnahme eines Mol. Wasser also ein Mol. Kohlendioxyd:

$$C_8H_9O_5N_3 + H_2O = C_7H_{11}O_4N_3 + CO_2.$$

Auffallend ist die Bildung von Dimethylharnstoff, der aus Methylamin und Kohlensäure direkt nicht entsteht. Ich erkläre sie mir so, daß zunächst ein Mol. Methylamin an Allokaffein tritt:



Dieser Tetramethyl-5-oxyhydantoylharnstoff geht dann unter den Versuchsbedingungen sofort mit einem zweiten Mol. Methylamin in Dimethylharnstoff und Allokaffursäure über:



Vollkommen analog verläuft die Umsetzung von Allokaffein mit Äthylamin und mit Ammoniak. Es gelang, die beiden Umsetzungsprodukte je fast quantitativ zu isolieren.

Die Versuche habe ich mit verschiedenen Aminen und unter wechselnden, möglichst milden Bedingungen durchgeführt, um die Möglichkeit bezw. Unmöglichkeit der Bildung des Tetramethyl-5-oxyhydantoylharnstoffs oder eines höheren oder niedrigeren Homologen festzustellen. Auch hätten sich aus diesen Stoffen unter Wasseraustritt Zweiringsysteme bilden können, die für den Fortgang der Untersuchung von besonderem Interesse sind. Aber alle Bemühungen waren vergeblich. Die Versuche mögen trotzdem im einzelnen kurz angeführt werden, weil sie zeigen, wie geringe Beständigkeit die im Harnstoff methylierten Hydantoylharnstoffe besitzen müssen; sie bestätigen also die Untersuchung über Einwirkung dimethylierten Alloxans auf Dimethylharnstoff, die bei mildesten Reaktionsbedingungen sofort über den Hydantoylharnstoff direkt zum Allokaffein führte.

Allokaffein und Methylamin. 2 g Allokaffein lösten sich in 2 g 33-proz. alkoholischer Methylaminlösung und zwar zunächst unter schwacher Wärmeabgabe schneller, weiterhin langsamer auf. Nach einigen Stunden war meist klare Lösung entstanden. Die wenn nötig filtrierte Lösung wurde in einer flachen Schale im Vakuumexsiccator eingedunstet, der zurückbleibende dickölige Rückstand mit wenig Wasser gelöst und bei gelinder Wärme wieder eingedunstet. Jetzt hatten sich Kryställchen ausgeschieden, die sich bei mehrmaligem Befeuchten und Verreiben mit Essigester vermehrten. Schließlich wurde mit Essigester und mit etwas Äther gemischt und abgesaugt. Ausbeute 1.25 g Allokaffursäure (ber. 1.8 g).

0.1327 g Sbst.: 0.2638 g CO_2, 0.0648 g H_2O. — 0.1210 g Sbst.: 21.7 ccm N (18°, 757 mm).

$C_7H_{11}O_4N_3$. Ber. C 41.7, H 5.5, N 20.9.
Gef. » 41.9, » 5.5, » 20.6.

Aus dem Filtrate konnten 0.4 g *symm.* Dimethyl-harnstoff isoliert werden, der nach Sublimation bei 107—108° (k. Th.) schmolz; ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit reinem *symm.* Dimethylharnstoff.

Wurde bei der Umsetzung statt einer alkoholischen eine wäßrige 33-prozentige Methylaminlösung verwandt, im übrigen aber gleich verfahren, so war

die Ausbeute besser. Aus 0.5 g Allokaffein wurden 0.4 g rohe und 0.31 g reine Allokaffursäure erhalten (ber. 0.45 g).

Allokaffein und Äthylamin. Aus 1 g Allokaffein und 2 g 33-prozentiger alkoholischer Äthylaminlösung wurden in gleicher Weise 0.88 g Allokaffursäure (ber. 0.89 g) erhalten. Das Filtrat wurde durch Eindampfen völlig vom Essigester befreit; aus Äther krystallisierte der Rückstand in langen, stark seidegläuzenden, biegsamen Nadeln von Diäthyl-harnstoff, der zunächst zwischen 90—100° schmolz und erst nach Umkrystallisieren aus einigen Tropfen Wasser den richtigen Schmelzpunkt des Diäthylharnstoffs 112—113° zeigte. Ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches. Ausbeute 0.44 g (ber. 0.51 g).

Bei einem anderen Versuche wurde Äthylamin ohne Lösungsmittel verwandt. 0.5 g Allokaffein lösten sich in 1 Stunde in 1 g Äthylamin zu einer dicköligen Lösung. Sie blieb im Vakuumexsiccator stehen, bis sie nicht mehr nach Äthylamin roch. Der Rückstand gab aus wenig Chloroform und Äther schöne Krystalldrusen von Allokaffursäure. Das Filtrat gab nach Eindunsten und Erwärmen des Rückstandes mit Äther den Rest Allokaffursäure: insgesamt 0.43 g (ber. 0.44 g). Die ätherische Lösung hinterließ beim Eindampfen die berechnete Masse Diäthylharnstoff, der nach Krystallisation aus wenig Alkohol rein war.

Allokaffein und Ammoniak. Allokaffein löste sich in alkoholischer Ammoniaklösung nur sehr langsam auf. Das Filtrat gab im Vakuumexsiccator einen farblosen Sirup mit einigen Kryställchen Allokaffursäure. Eine quantitative Trennung von Allokaffursäure und Harnstoff ließ sich wegen der gleichen Löslichkeiten beider Stoffe nur dadurch ermöglichen, daß der Harnstoff durch Salpetersäure in Nitrat übergeführt wurde. Nun ließ sich die Allokaffursäure mit heißem Essigester auszichen, wobei Harnstoffnitrat, Schmp. 165—166° (statt 168°) zurückblieb. Aus 1 g Allokaffein wurden 0.8 g Allokaffursäure (ber. 0.89 g) und 0.4 g Harnstoffnitrat (ber. 0.55 g) erhalten.

Kaffein-methylhydroxyd.

E. Schmidt[1]) fand, daß Alkylhalogenide sich an Kaffein anlagern können. Das Methyljodid-Additionsprodukt wurde mit Silberoxyd zu Kaffein-methylhydroxyd[2]) umgesetzt, das mit einem Mol. Wasser krystallisierte: $C_8H_{10}O_2N_4$, $CH_3.OH$, H_2O. Da Kaffeinmethylhydroxyd bei energischer Spaltung nie Ammoniak liefert, sondern nur Methylamin oder Derivate von ihm, schlossen Schmidt und Schilling, daß der Methylalkohol an das nicht methylierte Stickstoffatom 9 des Kaffeins gelagert ist. Ihre Ansicht hat durch die vorstehende Untersuchung eine Bestätigung erfahren.

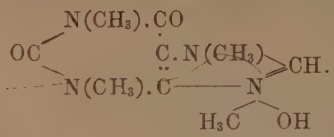
Schmidt und Schilling haben Kaffeinmethylhydroxyd auf verschiedene Weise in Allokaffein überführen können. Nun ist im Vor-

---

[1]) E. Schmidt, Ann. d. Chem. **217**, 286 [1883].

[2]) E. Schmidt und E. Schilling, Ann. d. Chem. **228**, 143 [1885].

stehenden gezeigt, daß Allokaffein an Stelle 3, die der Stelle 9 des Kaffeins entspricht, ein Methyl enthält. Woraus sich der rückläufige Schluß ergibt, daß Schmidt und Schillings Kaffein-methylhydroxyd ihrer Annahme entsprechend folgende Konstitutionsformel besitzt:



Die vorstehende Arbeit ist sehr wesentlich durch freundliche Überlassung von Ausgangsmaterialien unterstützt worden, wofür ich den Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld zu lebhaftem Danke verpflichtet bin.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

---

251. Heinrich Biltz: Über den Abbau der 1.3.7-Trimethylharnsäure und des Kaffeins und über das Apokaffein.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit Hrn. P. Krebs.)

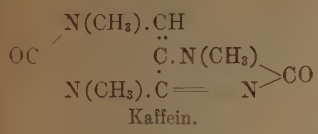
(Eingegangen am 13. Mai 1910.)

In einer ganz ausgezeichneten Experimentaluntersuchung hat E. Fischer[1]) in den Jahren 1881/82 das Kaffein vollständig abgebaut. Die Resultate dieser ausgedehnten Arbeit haben mich ganz wesentlich veranlaßt, meine Untersuchungen über Glyoxalone auf die Harnsäure-Gruppe auszudehnen. Dabei ergab sich, und ein Vergleich seiner Veröffentlichung mit den vorstehenden Berichten über meine Versuche zeigt das im einzelnen, daß zahlreiche der von E. Fischer aufgefundenen Methoden direkt übernommen werden konnten; nur in der Erklärung wurde abgewichen.

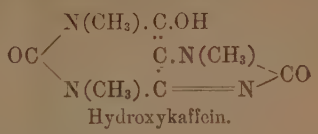
E. Fischer erklärte die von ihm aufgefundene Stoffreihe folgendermaßen: Durch Einwirkung von Brom und weiterhin Wasser auf Kaffein wurde Hydroxykaffein gewonnen, das mit Brom und Alkohol in Diäthoxy-hydroxykaffein überging. Dieses gab beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure neben anderen Stoffen Apokaffein. Apokaffein ging beim Kochen mit Wasser unter Aufnahme eines Mols Wasser und Abgabe eines Mols Kohlendioxyd in Kaffursäure über, aus der mit Jodwasserstoff ein Sauerstoffatom entfernt werden konnte; und die entstehende Hydrokaffursäure zerfiel mit

[1]) E. Fischer, Ann. d. Chem. **215**, 253 [1882].

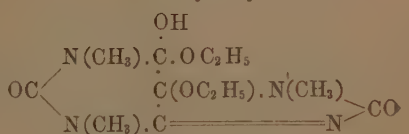
Bariumhydroxyd über eine unbeständige, als 1-Methyl-hydantoin-5-carbonsäure aufgefaßte Säure schließlich zu 1-Methyl-hydantoin. Die Formeln dieses Abbaues sind in folgender Tabelle vereint:



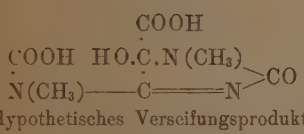
Kaffein.



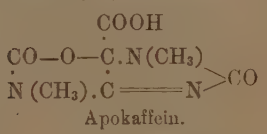
Hydroxykaffein.



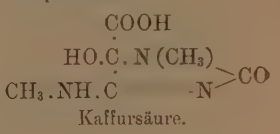
Diäthoxy-hydroxykaffein.



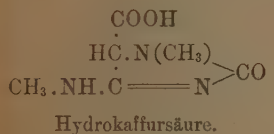
Hypothetisches Verseifungsprodukt.



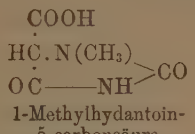
Apokaffein.



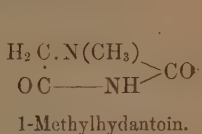
Kaffursäure.



Hydrokaffursäure.

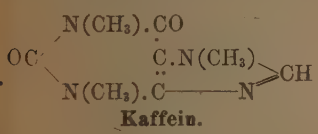


1-Methylhydantoin-5-carbonsäure.

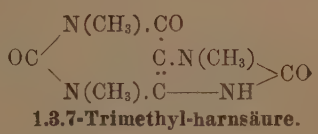


1-Methylhydantoin.

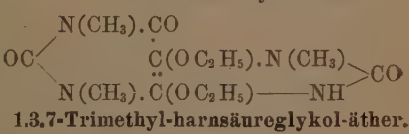
Der Anfang dieser Reihe erlitt eine Änderung[1]), als Hydroxykaffein als 1.3.7-Trimethylharnsäure und Diäthoxy-hydroxykaffein als 1.3.7-Trimethylharnsäureglykoläther erkannt wurden, woraus sich die neue Formulierung des Kaffeins ergab:



Kaffein.



1.3.7-Trimethyl-harnsäure.

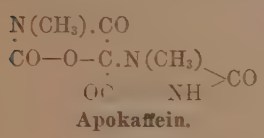


1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-äther.

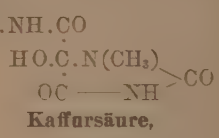
[1]) E. Fischer, diese Berichte **30**, 549, 559 [1897].

Im Anschlusse hieran sprach E. Fischer[1]) Zweifel an der Berechtigung der angeführten Strukturformeln der weiteren Abbauprodukte aus; im besonderen erschien nicht sichergestellt, welcher der beiden Methylaminreste vom Alloxankerne der Trimethylharnsäure bei der Bildung von Apokaffein ausgetreten sei. Das Tatsachenmaterial reiche jedoch nicht aus, bessere Formeln an Stelle der alten zu setzen. Das ist nunmehr möglich.

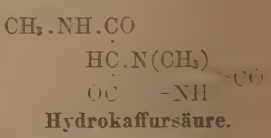
Die vorstehenden Arbeiten über den Kaffolid-Abbau der Harnsäuren machen es wahrscheinlich, daß bei der Bildung des Apokaffeins das Stickstoffatom 3 ausgetreten ist, Apokaffein also die untenstehende Formel besitzt; daraus ergeben sich die danebenstehenden Formeln für Kaffursäure und für Hydrokaffursäure. Letztere geht unter Verseifung des Säuremethylamids in die 1-Methylhydantoin-5-carbonsäure und weiterhin in 1-Methylhydantoin über; beide haben die schon von E. Fischer aufgestellten Formeln.



Apokaffein.

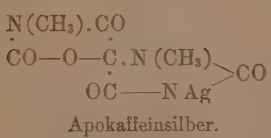


Kaffursäure,

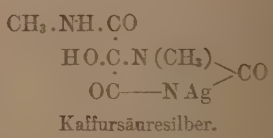


Hydrokaffursäure.

Diese Anschauung konnte bewiesen werden. Apokaffein und Kaffursäure ließen sich in Silberverbindungen überführen, und diese lieferten mit Methyljodid Allokaffein und Allokaffursäure. In beiden Fällen treten Silber und Methyl an das Stickstoffatom 3 des Glyoxalonringes:



Apokaffeinsilber.



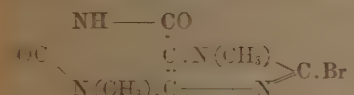
Kaffursäuresilber.

Die neue Formulierung wird der leichten Abspaltung von Methylamin beim Verseifen von Kaffursäure und Hydrokaffursäure gerecht, die bei der früheren Formulierung weniger zum Ausdrucke kam.

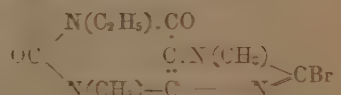
---

[1]) E. Fischer, diese Berichte **30**, 552 [1897]; **32**, 496 [1899].

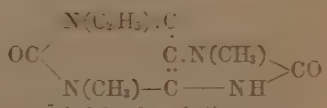
Zu derselben Anschauung führt eine alte, experimentell nicht eingehend veröffentlichte Untersuchungsreihe[1]), die in der Folgezeit vielleicht nicht genügend bewertet ist. Brom-theobromin läßt sich äthylieren und in 1-Äthyl-3.7-dimethyl-harnsäure überführen. Hieraus wurde über den Glykoläther nach der vorstehend erwähnten Methode ein Apoäthyltheobromin erhalten, das beim Kochen mit Wasser ein Homologes der Kaffursäure gab. Ich formuliere:



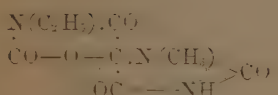
Brom-theobromin.



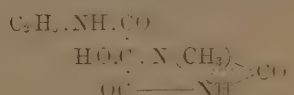
Brom-äthyl-theobromin.



1-Äthyl-3.7-dimethylharnsäure.



Apoäthyltheobromin
(7-Äthyl-1-methylkaffolid).



1-Methyl-5-oxyhydantoyl-
äthylamid.

Später wurde Apoäthyltheobromin im E. Schmidtschen Laboratorium von W. van der Slooten[2]) und von H. Pommerehne[3]) bei Oxydation von Äthyltheobromin mit Kaliumchlorat und Salzsäure — allerdings in sehr geringer Menge — erhalten. Ersterer beobachtete die Kohlendioxyd-Entwicklung beim Kochen der wäßrigen Lösung. Daß aber das dabei gebildete Produkt (1-Methyl-5-oxy-hydantoyl-äthylamid) mit basischem Bleiacetat Methylamin abspalte, muß auf einem Irrtume beruhen; es ist gar nicht daran zu zweifeln, daß Äthylamin austritt.

Diese Versuchsreihe, deren genaue Durcharbeitung wohl lohnte, beweist schlagend, daß aus der alkylierten Harnsäure beim Übergange in die Apoverbindung das an Methyl gebundene Stickstoffatom 3 und nicht das das Äthyl tragende Stickstoffatom 1 austritt.

---

[1]) E. Fischer, Ann. d. Chem. **215**, 305 ff. [1882]. Auf S. 308/09 betont E. Fischer eindringlich die theoretische Bedeutung der Feststellung, daß bei der Bildung von Apo- und Hypoverbindung aus Kaffein und Theobromin dasselbe methylierte Stickstoffatom abgespalten wird.

[2]) W. van der Slooten, Arch. d. Pharm. **235**, 469 [1897].

[3]) H. Pommerehne, Arch. d. Pharm. **235**, 490 [1897].

Bevor allerdings die Struktur des Theobromins[1]) als 3.7-Dimethylxanthin erkannt war, und solange die alte 1.7-Dimethylxanthin-Formel noch galt, mußte gerade der umgekehrte Schluß gezogen werden.

Im experimentellen Teile sind eingehende Studien über die Darstellung von Apokaffein wiedergegeben. Der Weg, der zu seiner Entdeckung führte, nämlich Erhitzen von 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykoläther mit konzentrierter Salzsäure, erwies sich als nicht sehr ergiebig und wegen der Notwendigkeit, das Produkt von Hypokaffein zu trennen, auch nicht als bequem. Ebenso wenig eignete sich zur Darstellung die Einwirkung von Halogen und Wasser auf Trimethylharnsäure. Bessere Ausbeute ergab die Synthese, die sich durch Einwirkung von Methylharnstoff auf Dimethylalloxan ermöglichen ließ; ein 1.3.7-Trimethylharnsäureglykol wurde dabei nicht gefaßt. Die Beobachtung bestätigt die bei der Einwirkung von Dimethylharnstoff auf Dimethylalloxan gemachten Erfahrungen, nämlich, daß zwei Methyle im Alloxanringe die Festigkeit des Harnsäureglykol-Systems lockern, so daß leicht Aufspaltung und Übergang zum Kaffolid erfolgt. Harnsäureglykole mit zwei Methylen in Stellung 1 und 3 scheinen also nicht existenzfähig zu sein, oder sie sind sehr unbeständig.

Interessant ist des weiteren, daß bei der Synthese das Methyl des Methylharnstoffs an Stelle 7 tritt. Hierauf beruht die inzwischen auch andrerseits gestützte Vermutung, daß das Alkyl im Methyl- und Äthylharnsäureglykol ebenfalls in Stellung 7 steht.

Zur Darstellung von Apokaffein eignete sich am besten die Oxydation von Kaffein mit Kaliumchlorat und Salzsäure[2]). Durch einige Veränderungen in der Vorschrift konnte das Verfahren wesentlich vereinfacht werden, wobei die Ausbeute auf annähernd 40% der berechneten Ausbeute stieg. Da Kaffein billig ist, ist dieser Weg zurzeit am meisten zu empfehlen.

Bemerkenswert ist, daß bei mehreren dieser Methoden neben Apokaffein ein Isomeres entsteht, das Iso-Apokaffein genannt sein möge; beide stehen einander nahe, da sie auf gleiche Weise zu Allokaffein methyliert werden können. Beim Kochen einer wäßrigen Iso-Apokaffein-Lösung entwich Kohlendioxyd, weiterhin aber auch Methylamin: Kaffursäure ließ sich aus den Umsetzungsprodukten nicht isolieren. Eine Aufklärung der Isomerie muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

---

[1]) E. Fischer diese Berichte **30**, 1839 [1897].

[2]) R. Maly und R. Andreasch, Monatsh. f. Chem. **3**, 94, 96, 100 [1882].

1.7-Dimethyl-kaffolid (Apokaffein).

Apokaffein entsteht bei Hydrolyse von 1.3.7-Trimethylharnsäureglykoläther (E. Fischer), bei der Oxydation von 1.3.7-Trimethylharnsäure mit Halogen und Wasser (E. Fischer), bei der Oxydation von Kaffein (Maly und Andreasch) und synthetisch aus Dimethylalloxan und Methylharnstoff.

1. Aus 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-äther. Der E. Fischerschen Vorschrift[1]) entsprechend wurden je 5 g Trimethylharnsäureglykoläthyläther mit 20 g 20-prozentiger Salzsäure in einer Platinschaale unter lebhaftem Rühren auf dem Wasserbade möglichst schnell auf ein Drittel eingeengt. Nach Erkalten und Versetzen mit etwas kaltem Wasser schied sich langsam eine halbfeste, später zu einem Krystallbrei erstarrende Masse aus, die durch mehrfaches vorsichtiges Krystallisieren aus Wasser in reines Apokaffein überzuführen war. Ausbeute je etwa 1.6 g. Wesentlich erschien uns, die Krystalle beim Umkrystallisieren nicht zu lange mit der Mutterlauge stehen zu lassen, weil sonst leicht Hypokaffein mit ausfällt. Die Apokaffein-Präparate schmolzen nach erster Krystallisation unscharf zwischen 130 und 140°, später bei etwa 148° und zuletzt bei etwa 154° ohne bemerkbare Zersetzung. Beim Umkrystallisieren war es zweckmäßig, schwach mit Salzsäure angesäuertes Wasser zu verwenden, weil dadurch die Hydrolyse zu Kaffursäure zurückgehalten werden konnte.

2. Aus 1.3.7-Trimethyl-harnsäure: 2 g gepulverte Trimethylharnsäure wurden in 20 g Wasser durch Zugabe von etwas weniger als der für 1 Mol. berechneten Menge Brom, nämlich 1.5 g, gelöst. Das Filtrat gab bei mehrwöchentlichem Stehen in flacher Schale sehr langsam Kryställchen von Apokaffein. Ausbeute 0 6 g, d. h. 30% der berechneten Ausbeute. Schneller kommt man zum Ziele, wenn man die durch Bromzusatz erhaltene Lösung sogleich mehrfach ausäthert, die Hauptmenge Äther abdestilliert, den Rest bei Zimmertemperatur wegdunsten läßt und den öligen Rückstand mit etwas Wasser übergießt; dabei scheidet sich in wenigen Stunden das Apokaffein fest aus. So wurden aus 3 g Trimethylharnsäure 0.4 g Apokaffein erhalten. Der Versuch lehrt, daß das zunächst gebildete Trimethylharnsäureglykol nicht erst beim Stehen, sondern sofort in Apokaffein übergeht, also höchst unbeständig ist.

Zwei Portionen von je 2 g Trimethylharnsäure wurden durch Brom in Trimethylharnsäure-4.5-dibromid[2]) übergeführt und durch Abrauchen auf dem Wasserbade unter Durchleiten eines Stromes trockener Luft vom überschüssigen Brom befreit. Dann wurde in wenig kaltem Wasser gelöst. Langsam krystallisierte 0.1 g Apokaffein aus; durch Ausäthern wurden weitere 0.5 g erhalten.

Auch durch Oxydation von Trimethylharnsäure (5 g) in 5-*n*.Salzsäure (10 g) mit Kaliumchlorat (1 g) bei 50° wurden in der gleich zu beschreibenden Weise 0.6 g Apokaffein gewonnen.

---

[1]) E. Fischer, Ann. d. Chem. **215**, 277 [1882].

[2]) E. Fischer, Ann. d. Chem. **215**, 272 [1882].

3. Durch Oxydation von Kaffein. In einem ½-l-Kolben wurde eine Lösung von 20 g Kaffein-monohydrat in 60 ccm 5-*n*. Salzsäure mit 8.2 g Kaliumchlorat unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade langsam erwärmt, wobei sich zunächst Chlorkaffein bildete und nach einiger Zeit ausschied. Dann wurde unter Umschwenken bis eben zum Beginn einer Reaktion weiter erhitzt; sobald sie einsetzte, wurde durch kaltes Wasser gekühlt, dabei ging alles Chlorkaffein in Lösung. Manchmal ist die bei der Bildung von Chlorkaffein frei werdende Wärme so intensiv, daß die Apokaffein-Bildung sofort einsetzt.

Als nun ein Luftstrom zur Entfernung freien Chlors durch die Lösung gesaugt wurde, begann Apokaffein in Blättchen auszukrystallisieren; die Ausscheidung konnte durch mehrstündiges Schütteln auf der Maschine vermehrt werden. Durch Absaugen, Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen im Vakuumexsiccator wurden so etwa 5 g Apokaffein gewonnen. Das Filtrat wurde mit Äther fünfmal ausgeschüttelt, die Hauptmenge des Äthers aus den Auszügen abdestilliert, und der Rückstand in flacher Schale im Vakuum zur Entfernung der Ätherreste stehen gelassen. Die zunächst ölige Masse gab nach Zugabe von etwas Wasser in mehreren Stunden eine Abscheidung von 2.5 g Apokaffein. Das Filtrat gab mit Schwefelwasserstoff eine schwefelhaltige Fällung von Amalinsäure, die durch Auskochen mit viel Wasser und Auskrystallisierenlassen der Filtrate leicht zu gewinnen war. Ausbeute etwa 1.6 g. Die Amalinsäure wurde gesammelt und gelegentlich auf Dimethylalloxan verarbeitet.

Durch einmalige Krystallation der gewonnenen 7.5 g Apokaffein (37% der berechneten Ausbeute) aus der 15-fachen Masse Wasser unter Zugabe eines Tropfens Salzsäure wurde reines Apokaffein erhalten. Aus konzentrierteren Lösungen scheidet es sich zuerst leicht ölig aus. Schmp. 154—155° (k. Th.) ohne merkliche Zersetzung; Sintern von etwa 148° ab: E. Fischer gab den Schmp. 147—148° (nicht korr.) an.

Da sich bei der eben beschriebenen Darstellung zunächst Chlor-kaffein bildet, ist es verständlich, daß Chlorkaffein in gleicher Weise in Apokaffein übergeführt werden kann. Aus 5 g wurden mit 20 ccm 5-*n*. Salzsäure und 0.9 g Kaliumchlorat 1.2 g Apokaffein und 0.8 g Amalinsäure erhalten.

Apokaffein löst sich reichlich in warmem, wenig in kaltem Wasser, ferner in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, langsam und schwerer in Essigester, weniger in Chloroform, noch weniger in Äther (Löslichkeit 3.16) und Benzol und kaum in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Auffallend ist, daß es sich aus wäßriger Lösung durch Äther ausschütteln läßt, während festes Apokaffein sich in Äther recht wenig löst [1]). Die gleiche Eigentümlichkeit wurde schon bei seinem Isomeren, dem 1.3-Dimethylkaffolid, erwähnt. Aus konzentrierter, wäßriger Lösung scheidet es sich, wie

[1]) R. Maly und R. Andreasch, Monatsh. f. Chem. 3, 108 [1882] bemerken, daß Apokaffein sich in Äther noch leichter als in Alkohol löse.

schon E. Fischer angab, ölig ab. Man krystallisiert es am besten aus 15 Teilen heißem Wasser unter Zugabe eines Tropfens Salzsäure um; auch aus Essigesterlösung kommen auf Ligroin-Zusatz schöne Kryställchen.

Der Habitus der Apokaffein-Kryställchen ist sehr verschieden. Bei schneller Abscheidung kommen lanzettliche Blättchen, die bei weiterem Stehen in der Mutterlauge in rechteckige Blättchen, häufig mit abgeschrägten Ecken bezw. sechseckige Täfelchen übergehen. Später bilden sich die Krystalle dicker, tafelförmig aus und lassen am Ende gelegentlich weitere Flächen erkennen. Hier und da sieht man zuerst auch haarförmige Krystalle, die beim Stehen mit der Mutterlauge in die eben beschriebenen Formen übergehen.

Bei einer genaueren krystallographisch-optischen Untersuchung der Krystalle, die Hr. Prof. A. Johnsen so freundlich war vorzunehmen, traten unerwartete Schwierigkeiten auf, die uns längere Zeit zurückhielten. Nach Messungen von Haushofer[1]) an einem E. Fischerschen Präparate krystallisiert Apokaffein monoklin. Unsere aus Kaffein erhaltenen Präparate waren aber stets rhombisch und wichen im Habitus vollständig von dem durch eine Zeichnung wiedergegebenen, damals gemessenen Krystall ab. Wir haben darauf genau nach E. Fischers Vorschrift aus Trimethylharnsäureglykoläthyläther eine größere Probe Apokaffein dargestellt und durch mehrfache Krystallisation sorgfältig gereinigt: es war ebenfalls rhombisch und in jeder Beziehung — auch nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt — völlig identisch mit Apokaffein aus Kaffein. Es wurde festgestellt:

Apokaffein: Rhombisch. Beobachtete Flächen (100), (110), (101), (111). Winkel (110):($\bar{1}$10), 77° 26′; Winkel (101):(1$\bar{0}$1) 75° 46′. Tafelig nach (100). Gestreckt parallel c. Optische Achsenebene parallel (100). Optisch negativ. Achsenwinkel mäßig groß. Spitze Bisectrix parallel b. Sehr gut spaltbar parallel (010). Biegsam um c. Ziemlich spröde. Farblos.

Außer diesen rechteckigen, event. an den Ecken abgeschrägten Täfelchen wurden gelegentlich Täfelchen mit dachförmiger Endigung erhalten, die mit ihnen nicht identisch waren, sondern sich als eine andere Ausbildungsform derselben Krystalle erwiesen. Und zwar:

Rhombisch. Beobachtete Flächen (010), (100), (101). Tafelig nach (010). Gestreckt parallel a. Optisch negativ. Achsenebene parallel (100). Spitze Bisectrix senkrecht (010). Biegsam um c. Sehr gut spaltbar nach (010).

Es gelang, die Bedingungen aufzufinden, unter denen die eine oder die andere Form auskrystallisiert. Die zuerst beschriebene Form kommt aus Wasser oder Wasser, das nur sehr wenig Säure enthält, die zweite aus stärker mit Salzsäure angesäuertem Wasser. Öfters krystallisieren beide Formen neben einander und erwecken bei mikroskopischer Betrachtung den Verdacht, das Präparat sei nicht einheitlich. Nachdem aber die Bedingungen erkannt waren, konnten beide Formen beliebig in einander übergeführt werden.

---

[1]) K. Haushofer, Ztschr. f. Krystallogr. **7**, 291 [1883].

Es erscheint hiernach sicher, daß der von Haushofer gemessene Krystall nicht Apokaffein gewesen ist.

0.1516 g Sbst.: 0.2192 g CO_2, 0.0465 g H_2O. — 0.1475 g Sbst.: 25.7 ccm N (19°, 742 mm).

$C_7H_7O_5N_3$. Ber. C 39.4, H 3.3, N 19.8.
Gef. » 39.4, » 3.4, » 19.5.

Überführung von Apokaffein in Allokaffein.

1. Apokaffein-3-silber. Eine Lösung von 5 g Apokaffein in 30 ccm Wasser wurde mit konzentrierter wäßriger Lösung von 5 g Silbernitrat und dann tropfenweise mit Ammoniaklösung bis eben zur alkalischen Reaktion versetzt. Dabei schied sich die Silberverbindung als dicker, weißer, anscheinend amorpher Niederschlag ab. Ausbeute 6.8 g (ber. 7.5 g).

Dieselbe Silberverbindung ließ sich trotz ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser auf folgende Weise bereiten. 0.5 g Apokaffein wurden in etwa 30 ccm warmem Wasser gelöst; die Lösung wurde unter Erwärmen im Wasserbade mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt, bis ein weißer Stoff sich auszuscheiden begann. Dann wurde schnell filtriert. Aus dem Filtrate kamen Büschelchen sehr kleiner, feiner Nädelchen. Sie wurden bei 100° getrocknet. Ausbeute 0.6 g. Ein solches Präparat wurde analysiert.

0.2735 g Sbst.: 0.0939 Ag.

$C_7H_6O_5N_3Ag$. Ber. Ag 33.7. Gef. Ag 34.3.

2. Methylierung. 5 g Apokaffeinsilber wurden unter Zugabe von wenig trocknem Silberoxyd mit 15 g Methyljodid übergossen. Sofort setzte lebhafte Reaktion ein, wobei das Methyljodid ins Sieden kam. Als die Mischung sich abzukühlen begann, wurde das Probierglas mit der Mischung im Wasserbade erhitzt; dabei dampfte das überschüssige Methyljodid langsam weg. Der Rückstand wurde mehrfach mit Alkohol ausgekocht und die Filtrate eingeengt. Es krystallisierten 3.0 g Allokaffein (ber. 3.5 g) vom Schmp. 205° (k. Th.) ohne Zersetzung aus.

Weniger gut gelang es, Apokaffein mit Methylsulfat und Natronlauge zu methylieren, weil Apokaffein gegen Alkalien sehr empfindlich ist. Eine Lösung von 2 g Apokaffein in 30 g Wasser wurde bei Zimmertemperatur mit 1 g Methylsulfat und dann tropfenweise unter Schütteln mit Natronlauge versetzt, so daß die Reaktion nie stark alkalisch wurde. Zuletzt blieb die Lösung schwach sauer. Bei längerem Stehen krystallisierte 1 g Allokaffein aus.

Durch halbstündiges Kochen einer Lösung von 1 g Apokaffein, 0.6 g Methylsulfat und 10 g Eisessig läßt sich das Apokaffein nicht methylieren.

Nach Verkochen mit Alkohol und Einengen krystallisierte unverändertes Apokaffein aus.

Es ist nicht daran zu zweifeln, daß die Methylierung von Apokaffein sich zu einer brauchbaren Darstellungsmethode von Allokaffein ausarbeiten läßt, die mit der synthetischen Methode konkurrieren könnte. Zurzeit scheint kaum ein Bedürfnis dafür vorhanden zu sein.

1-Methyl-5-oxy-hydantoyl-methylamid (Kaffursäure).

Apokaffein nimmt, wie E. Fischer[1]) fand, beim Kochen seiner wäßrigen Lösung ein Mol. Wasser auf, spaltet ein Mol. Kohlendioxyd ab und geht quantitativ in Kaffursäure über. Kaffursäure bleibt beim Eindampfen auf dem Wasserbade meist als dickölige Masse zurück, die von selbst oder nach Befeuchten mit einigen Tropfen Essigester bald fest wird. Sie löst sich sehr reichlich in warmem Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Eisessig; weniger in Aceton und Essigester, schwer in Chloroform und kaum in Äther, Benzol und Ligroin. Sie wurde am besten krystallisiert aus Methylalkohol, Versetzen des Filtrats mit Essigester und mäßigem Konzentrieren; auch aus konzentrierter Eisessiglösung kamen reichlich Krystalle. Im Schmelzpunktsröhrchen begann sie von 210° ab zu sintern und schmolz bei 219—221° (k. Th.) unter Zersetzung; schon durch Spuren von Verunreinigungen werden Sinter- und Schmelzpunkt herabgedrückt. E. Fischer gab an, daß Kaffursäure zwischen 210° und 220° unter Zersetzung und lebhaftem Aufschäumen schmelze.

Anders als das isomere 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamid wurde sie weder bei Zimmertemperatur, noch beim Erwärmen mit 3- oder 10-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak verändert.

Überführung von Kaffursäure in Allokaffursäure.

1. Kaffursäure-3-silber. Diese Silberverbindung ist schon von E. Fischer[2]) dargestellt und analysiert worden. Konzentrierte wäßrige Lösungen von 4 g Kaffursäure und 4 g Silbernitrat wurden gemischt und durch vorsichtigen Ammoniak-Zusatz eben neutralisiert. Bald krystallisierten prächtig glänzende Nadeln aus; sie wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 6.2 g (ber. 7.9 g).

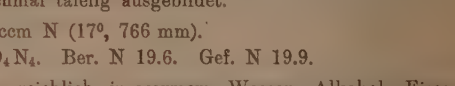
2. Methylierung. 5 g Kaffursäure-silber wurden mit 12 g Methyljodid sechs Stunden im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt. Nach

[1]) E. Fischer, Ann. d. Chem. **215**, 280 [1882].
[2]) E. Fischer, Ann. d. Chem. **215**, 282 [1882].

Wegdampfen des Methyljodid-Überschusses wurde der Rückstand mehrfach mit Essigester ausgekocht. Aus den auf 25 ccm eingeengten Filtraten krystallisierten 2.1 g und aus der weiter eingekochten Mutterlauge noch 0.8 g eines Gemisches von Kaffursäure und Allokaffursäure, die durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester getrennt werden konnten; dabei schied sich die Allokaffursäure zunächst in schönen Nädelchen, die Kaffursäure später in Krystallkrusten ab. Es wurden 1.6 g reine Allokaffursäure und 0.6 g Kaffursäure erhalten.

Durch Zusatz von Silberoxyd bei der Methylierung wäre es wahrscheinlich möglich gewesen, die Silberverbindung völlig in Allokaffursäure überzuführen.

1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-methylamid, 5'-Äthyl-kaffursäure.



Das an Stelle 5 stehende Hydroxyl der Kaffursäure ließ sich äthylieren. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von 1 g Kaffursäure und 10 g absolutem Alkohol entstand eine Lösung; diese wurde $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht und dann stark eingeengt. Beim Abkühlen erstarrte sie zu einem dicken Krystallbrei. Nach Krystallisation aus Wasser wurden 0.7 g Reinprodukt erhalten. Schmp. 220—221°. Kurze, derbe Prismen mit dachförmiger Endigung; manchmal tafelig ausgebildet.

0.1559 g Sbst.: 26.5 ccm N (17°, 766 mm).

$C_8H_{13}O_4N_4$. Ber. N 19.6. Gef. N 19.9.

Der Äther löste sich reichlich in warmem Wasser, Alkohol, Eisessig, Methylalkohol, Aceton, sehr wenig in Essigester und Chloroform und kaum in Benzol, Äther und Ligroin.

Iso-Apokaffein.

Iso-Apokaffein bildete sich, als bei der Oxydation von Kaffein oder von Trimethylharnsäure mit Kaliumchlorat und Salzsäure verdünntere Salzsäure verwandt und ein Überschuß von Salzsäure vermieden wurde. Es entstand ein Gemisch, das rund $^4/_5$ Apokaffein und $^1/_5$ Iso-Apokaffein enthielt[1]).

Vier Portionen von je 5 g Kaffein-monohydrat, 20 g 2-*n*. Salzsäure und 2 g Kaliumchlorat wurden in der beschriebenen Weise bei etwa 50° oxydiert. Das zunächst entstehende Chlorkaffein oxydiert sich viel langsamer, als wenn ein Salzsäure-Überschuß zugegen ist;

---

[1]) Auch bei der Darstellung von Dimethylalloxan aus Kaffein nach E. Fischer entsteht, wie leicht verständlich ist, eine geringe Menge Iso-Apokaffein und scheidet sich gemengt mit Apokaffein aus, wenn man die Reaktionsflüssigkeit längere Zeit stehen läßt.

deshalb wurden die Kölbchen auf mäßig warmem Wasserbade stehen gelassen, bis — nach mehreren Stunden — Lösung erfolgt war. Die Lösung wurde in der angegebenen Weise aufgearbeitet, wobei sich 3 g direkt ausschieden, und 2.5 g durch Ausäthern gewonnen wurden. Das Rohprodukt schmolz ganz unscharf bei etwa 130°. Beim Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol krystallisierte etwa 1 g Iso-Apokaffein und aus dem Filtrate etwa 4 g gewöhnliches Apokaffein aus. Beide wurden durch wiederholtes Krystallisieren aus angesäuertem Wasser gereinigt. Weniger bequem ist die Trennung durch Krystallisation aus Wasser, wobei Apokaffein in Drusen größerer Krystallblätter und Iso-Apokaffein in kleineren Drusen kleiner Pyramiden auskrystallisieren und zuweilen durch Auslesen mechanisch getrennt werden müssen; meist scheidet sich allerdings das Iso-Apokaffein zuerst aus. Ein Verfahren, mit Äther zu trennen, ist im weiteren Verlaufe dieser Arbeit angegeben. Es wurde erst später gefunden, scheint aber die besten Resultate zu geben.

In entsprechender Weise konnte Iso-Apokaffein aus Trimethylharnsäure erhalten werden. Eine Mischung von 5 g Trimethylharnsäure, 1 g Kaliumchlorat und wenig Wasser wurde nach Zugabe von 4 ccm konzentrierter Salzsäure bis zur Beendigung der Oxydation 50° warm stehen gelassen. Durch Ausäthern der Lösung wurden 0.6 g erhalten, die bei Krystallisation aus der 15-fachen Gewichtsmenge Waser zuerst 0.08 g kleine Drusen von Iso-Apokaffein ergaben; aus dem Filtrate krystallisierte Apokaffein.

Schließlich entstand Iso-Apokaffein, als 5 g Chlor-kaffein mit 20 ccm 2-*n*. Salzsäure und 0.9 g Kaliumchlorat bei 50° oxydiert wurden. Beim Aufarbeiten wurde 0.1 g Iso-Apokaffein erhalten.

Iso-Apokaffein löste sich sehr leicht in Aceton, Methylalkohol und Eisessig, leicht in Essigester, etwas weniger in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (Löslichkeit 0.67) und kaum in Benzol, Ligroin und Chloroform. Im Gegensatze zu Apokaffein schied es sich auch aus konzentrierten Lösungen nicht ölig, sondern leicht in Krystallen ab. Meist wurde es aus mit wenig Chlorwasserstoff angesäuertem Wasser krystallisiert, da auch in diesem Falle die Gegenwart von Säure einer weiteren Zersetzung vorbeugt. Seine Lösung in konzentrierter Salzsäure konnte auf dem Wasserbade ohne wesentliche Zersetzung eingedampft werden. Dagegen wurde beim Kochen einer rein wäßrigen Lösung alsbald Kohlendioxyd abgegeben; und nach etwa 15 Minuten langem Kochen begann sich Methylamin abzuspalten, das als platinchlorwasserstoffsaures Salz an der Krystallform erkannt wurde. Durch Eindampfen auf dem Wasserbade wurde ein farbloser Sirup erhalten, aus dem sich Kaffursäure nicht isolieren ließ.

Es gelang auf keine Weise, Iso-Apokaffein und Apokaffein in einander überzuführen.

Iso-Apokaffein konnte durch seine Krystallform leicht von Apokaffein unterschieden werden. Es krystallisierte in vierseitigen, quer gestreiften Pyramiden oder Sternen solcher Pyramiden, bezw. in Doppelpyramiden; öfters auch in vierseitigen Prismen mit aufgesetzter vierseitiger Pyramide oder in lanzettlichen Blättchen mit Querstreifung. Die Krystalle zeigten vielfach gekrümmte oder gewellte Seitenflächen und ähnelten im Habitus denen des Allokaffeins.

Hr. Prof. Johnsen stellte fest: Iso-Apokaffein. Rhombisch. Gestreckt parallel c. Achsenebene parallel (001). Flächen (110) und (111) in oscillatorischem Wechsel.

Iso-Apokaffein zersetzte sich im Schmelzpunktröhrchen unter starker Bläschenbildung bei etwa 176—177° (k. Th.) und verflüssigte sich erst nach vollendeter Zersetzung.

0.1494 g Sbst.: 0.2148 g CO_2, 0.0454 g H_2O. — 0.1434 g Sbst.: 25.0 ccm N (19°, 747 mm).

$C_7H_7O_5N_3$. Ber. C 39.4, H 3.3, N 19.8.
Gef. » 39.2, » 3.4, » 19.7.

Wie nicht anders zu erwarten war, erwiesen sich Apokaffein, Iso-Apokaffein und Kaffursäure optisch-inaktiv.

Überführung von Iso-Apokaffein in Allokaffein.

Eine Lösung von 0.3 g reinem Iso-Apokaffein in etwa 30 ccm warmem Wasser wurde mit Silberoxyd geschüttelt. Als eine weiße Ausscheidung zu kommen begann, wurde vom Silberoxyd-Überschusse abgegossen: die sich jetzt langsam in feinen Nädelchen ausscheidende schwer lösliche Silberverbindung wurde abfiltriert und bei mäßiger Wärme getrocknet; ihr war etwas Silberoxyd mechanisch beigemengt.

Dieses Präparat wurde mit Methyljodid zwei Stunden im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach Abdunsten des Methyljodid-Überschusses mehrfach mit Alkohol ausgekocht. Aus dem stark eingeengten Filtrate krystallisierte 0.1 g Allokaffein. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 203—204° (k. Th.) ohne Zersetzung.

Synthese von Apokaffein und Iso-Apokaffein.

Apokaffein und Iso-Apokaffein entstehen bei Einwirkung von Methylharnstoff auf Dimethylalloxan in chlorwasserstoffhaltiger Lösung, doch ist ihre Gewinnung weniger bequem als die entsprechende des Allokaffeins. Beim Eindampfen der Lösung im Vakuumexsiccator entstand ein dicker Sirup, der in Aceton völlig löslich war. Bei

mehrtägigem Stehen seiner konzentrierten wäßrigen Lösung krystallisierte langsam Apokaffein und Iso-Apokaffein in typischen Krystallen aus.

Ein Gemisch von 1 g Dimethylalloxan-dihydrat, 0.6 g Methylharnstoff, 1 g Wasser und 0.5 g konzentrierter Salzsäure ging bald in eine wasserklare Lösung über. Am folgenden Tage wurde sie im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und feuchtem Kaliumhydroxyd eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser gelöst und in flacher Schale stehen gelassen. Nach etwa 3 Tagen konnten ungefähr 0.4—0.5 g Krystalle abgesaugt werden. Das Filtrat wurde wieder im Exsiccator eingeengt und gab bei weiterem Stehen mit wenig Wasser mehr Krystalle. Zusammen etwa 0.6—0.9 g. Die letzte Mutterlauge gab beim Eindunsten schließlich Krystalle von anderem Habitus, die sich nach Waschen mit Aceton als Methylammoniumchlorid erwiesen. Es wurde davon die der angewandten Masse Dimethylalloxan entsprechende Menge, nämlich 0.3 g, erhalten. Das Gemisch von Apokaffein und Iso-Apokaffein wurde bequemer als nach den oben angegebenen Methoden durch kurzes Kochen mit dem vierzigfachen Gewichte Äther getrennt. Dabei blieb das Iso-Apokaffein (etwa $^1/_3$) im wesentlichen zurück; und aus dem Filtrate krystallisierte nach starkem Einengen das Apokaffein (etwa $^2/_3$).

Das so gewonnene Apokaffein und Iso-Apokaffein wurden durch ihre Schmelz- bezw. Zersetzungspunkte, ihre Löslichkeitsverhältnisse, und Apokaffein auch durch Überführung in Kaffursäure identifiziert. Hr. Prof. A. Johnsen stellte krystallographisch-optisch fest, daß sie beide den aus Kaffein erhaltenen Präparaten vollständig gleich sind.

Mit synthetischem Iso-Apokaffein wurden zwei Molekelgewichtsbestimmungen ausgeführt. In 17.47 g Eisessig gaben 0.1518 g Sbst.: 0.160° Depression und 0.2825 g Sbst.: 0.300° Depression.

$C_7H_7O_5N_3$. Mol.-Gew. Ber. 213. Gef. 212, 212.

Neben dem Apokaffein hatte E. Fischer einen zweiten Stoff, das Hypokaffein, erhalten und näher untersucht. Da uns von der vorliegenden Untersuchung her Hypokaffein zur Verfügung stand, haben wir uns auch mit ihm beschäftigt und sowohl Hypokaffein selbst wie seine merkwürdigen Abbauprodukte im wesentlichen aufklären können. Es hat sich gezeigt, daß Hypokaffein ebenfalls aus dem Trimethylharnsäureglykol entsteht. Es hat aber mit dem Kaffolid-Abbau der Trimethylharnsäure nichts zu tun. Hypokaffein und seine Abbauprodukte repräsentieren einen völlig andersartigen Abbau der Harnsäuren, worüber nach Abschluß der Arbeit im Zusammenhange eingehend berichtet werden soll.

Eine Anzahl der in den vorstehenden Arbeiten beschriebenen Stoffe wurden auf pharmakologische Wirksamkeit untersucht, und zwar: Monomethyl-harnsäureglykol, 7.9-Dimethyl-harnsäureglykol und 7.9-Diäthyl-harnsäureglykol, 7.9-Dimethyl-5-oxy-hydantoylharnstoff, 1.3-Dimethyl-kaffolid, 1.3.7-Trimethyl-kaffolid, 1.3-Dimethyl-5-oxy-hy-

dantoylamid, 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylmethylamid und sein Äthyläther; im Anschlusse wurden einige ältere, bei meinen Arbeiten über das Diphenyl-glyoxalonglykol erhalten Präparate geprüft: 4.5-Diphenyl-glyoxalonglykol, sein *syn*- und *anti*-Diäthyläther, 4.5-Diphenyl-5-äthoxy-isoglyoxalon und 5.5-Diphenyl-hydantoin. Bei keinem der Stoffe war eine wesentliche pharmakodynamische Wirkung nachzuweisen.

Hrn. Prof. Dr. J. Pohl, Vorstand des pharmakologischen Instituts in Prag, der eine Reihe dieser Untersuchungen ausgeführt hat, möchte ich auch an dieser Stelle besten Dank sagen; ferner Hrn. Dr. P. Krebs, der durch verständnisvolle, treue Mitarbeit meine Untersuchungen in der Harnsäure-Gruppe ermöglicht hat. Sehr wesentlich war die Hilfe, die mir Hr. Prof. A. Johnsen durch die krystallographisch-optische Untersuchung unserer Präparate zuteil werden ließ.

Schließlich sei mit Dank erwähnt, daß ich einige Ausgangsmaterialien der Liebenswürdigkeit der Fabrik chemischer Produkte C. F. Böhringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, verdanke.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

252. Heinrich Biltz: Notiz zur Kenntnis der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung.

(Eingegangen am 13. Mai 1910.)

Bei der Ausführung der vorstehend beschriebenen Arbeiten war reichlich Gelegenheit zum Studium von Verbindungen, die Kohlenstoff und Stickstoff direkt gebunden enthalten. Einige Beobachtungen über die Affinität beider Elemente zu einander, zu denen auch frühere Untersuchungen[1]) schon Material geliefert haben, seien hier zusammengestellt. Da die Verhältnisse der Messung nicht zugänglich sind, ist ein tieferer Einblick nicht zu erwarten, wohl aber Fingerzeige, die bei späteren Arbeiten von Wert sein können.

Die Tatsachen führen zu der Anschauung, daß die Affinität, die beim Zusammentritt von Kohlenstoff und Stickstoff wirksam wird, in gewissem Sinne der Affinität entspricht, die sich bei der Salzbildung geltend macht. Ebenso wie ein Salz gegen hydrolytische Spaltung um so beständiger ist, je stärker die Säure bezw. die Base ist, ebenso halten Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen organischer Stoffe um so fester,

[1]) H. Biltz, A. Maué und Fr. Sieden, diese Berichte **35**, 2008 [1902]. H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 156 [1909].

je mehr die basische Natur des Stickstoffs und die saure Natur des Kohlenstoffs verstärkt sind, und umgekehrt.

Eine Verstärkung erfährt die Basizität des Stickstoffs, wenn ein an ihm haftendes Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt wird; so wächst die Affinitätskonstante des Ammoniumhydroxyds 0.0023 bei Eintritt eines Methyls auf 0.050[1]). Negative Substituenten verursachen umgekehrt eine Schwächung.

Nach diesem Prinzip wird verständlich, daß Harnsäureglykole sich besonders leicht dann bilden, wenn an Stelle 7 und 9 Alphyl tritt. Die an Stelle 7 und 9 alphylierten Harnsäureglykole erleiden, soweit die bisherigen Untersuchungen ergeben haben, nicht die Alloxan-Spaltung, sondern werden unter Erhaltung des Glyoxalonkernes im Alloxanteile geöffnet. In all dem zeigt sich deutlich eine durch das Vorhandensein von Methylen verursachte Verstärkung der Bindungen 5.7 und 4.9. Auffällig ist allerdings die Erfahrung, daß die Aufspaltbarkeit des Alloxankernes bei Eintritt von Methylen in seine Imidgruppen sehr wesentlich steigt, so daß es weder gelang, ein Tetramethyl-harnsäureglykol, noch ein Trimethyl-harnsäureglykol zu erhalten; es scheint, daß hier anderweitige Einflüsse sich geltend machen, die zu einer Abschwächung der Bindung 3.4 führen. Vollkommen analoge Verhältnisse wie bei den Harnsäureglykolen zeigten sich bei den Diphenyl-glyoxalonglykolen: Benzil vereinigt sich mit symmetrisch dialphylierten Harnstoffen leicht zu dialphylierten Diphenyl-glyoxalonglykolen, während das Diphenyl-glyoxalonglykol selbst sich aus Benzil und Harnstoff nicht bereiten ließ. Das auf anderem Wege erhaltene Diphenyl-glyoxalonglykol spaltet sich leicht in Benzil und Harnstoff; bei Eintritt eines Alphyls wird diese Spaltbarkeit außerordentlich zurückgedrängt und bei Eintritt zweier Alphyle vollkommen aufgehoben.

Weitere Beispiele für die mit steigender Basizität des Stickstoffs steigende Affinität zwischen Kohlenstoff und Stickstoff liefert ein Vergleich der 5-Oxy-hydantoylamide und der 5-Oxy-hydantoylmethylamide. Erstere sind weniger beständig als letztere, indem sie leichter unter Lösung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung 6.7 zu Säure und Ammoniak verseift werden. Es wurde beim Erwärmen von 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamid mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol die Säureamidgruppe weitgehend unter Ammoniak-Abgabe gespalten, während die Säuremethylamidgruppe des 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylmethylamids (Allokaffursäure) unter den gleichen Bedingungen nicht wesentlich verändert wurde. Ganz entsprechend zeigten sich die

---

[1]) G. Bredig, Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 294 [1894].

Säuremethylamide bei Einwirkung von Jodwasserstoff widerstandsfähiger als die Säureamide. Es konnte die in Stellung 5 stehende Hydroxylgruppe des 1-Methyl-5-oxy-hydantoylmethylamids (Kaffursäure) und des 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylmethylamids (Allokaffursäure) glatt mit Jodwasserstoff reduziert werden, während die entsprechende Reaktion sich beim 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylamid trotz vieler Bemühungen nicht verwirklichen ließ: stets wurde die Säureamidgruppe zunächst angegriffen.

Ein weiteres Beispiel geben die Kaffolide. Den festesten inneren Zusammenhang hat das 1.3.7-Trimethyl-kaffolid (Allokaffein); es läßt sich destillieren, ohne Zersetzung zu erfahren. 1.3-Dimethyl-kaffolid andrerseits spaltet bei etwa 210° Kohlendioxyd ab, wobei sich die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung 7.8 löst. Auch 1.7-Dimethyl-kaffolid (Apokaffein) zersetzt sich bei höherer Temperatur — wohl unter Öffnung der Bindung 2.3 oder 3.4. Im Einklange damit steht, daß Allokaffein bei weitem am schwersten von allen Kaffoliden unter Kohlendioxydverlust und Wasseraufnahme in das entsprechende Hydantoylamid (Allokaffursäure) übergeht.

Die im Vorstehenden angeführten Beispiele haben gezeigt, daß eine Verstärkung der Basizität des Stickstoffs durch geeignete Substituenten die Affinität dieses Stickstoffatoms zum Kohlenstoff steigert. Daß andrerseits eine Herabsetzung stattfinden kann, wenn die Basizität des Stickstoffs durch entsprechende Substituenten gemindert ist, wurde früher[1]) gezeigt; auch wurde nachgewiesen, daß eine Verstärkung der Acidität des Kohlenstoffs durch acidifizierende Substituenten auf die Affinität des Kohlenstoffs zum Stickstoff verstärkend, eine Verminderung abschwächend wirkt.

Ein viel ausgedehnteres Material, von dessen Besprechung im einzelnen an dieser Stelle Abstand genommen sei, findet sich in den Arbeiten von J. v. Braun[2]) über die Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung mit Bromcyan und Halogenphosphor. Es zeigte sich, daß negative Substituenten am Stickstoff durchweg die Bindung lockern und eine Trennung ermöglichen. An tertiäre Amine lagert sich Bromcyan an; dadurch wird eine Alkyl-Stickstoff-Bindung geschwächt, und es erfolgt Spaltung zum Dialkylcyanamid und Bromalkyl:

$$R_3N + BrCN \longrightarrow R_3N, CNBr. \longrightarrow R_2N.CN + RBr.$$

Sekundäre Amine werden zunächst acyliert, dann mit Halogenphosphor in Amidchloride übergeführt und durch Erwärmen gespalten:

$$R_2N.CO.R' \longrightarrow R_2N.CCl_2.R' \longrightarrow 2\,RCl + NC.R'.$$

---

[1]) H. Biltz, A. Maué und Fr. Sieden, diese Berichte **35**, 2008 [1902].

[2]) J. v. Braun, Wallach-Festschrift, S. 303 [1909].

Hier ist es die —$CCl_2.R'$-Gruppe, durch deren Einfluß die Bindung zwischen Stickstoff und Alkyl geschwächt wird.

Ferner sei auf die Einwirkung unterchloriger Säure auf Tropidin[1]) hingewiesen, wobei in einer der v. Braunschen Bromcyan-Methode ähnlichen Weise ein Methyl vom tertiären Stickstoff abgespalten wird.

Auch der Langheldsche[2]) Abbau der α-Aminosäuren mit Hypochlorit gehört hierher. Dadurch, daß ihr Stickstoff Chlor aufnimmt, wird seine Affinität zum Kohlenstoff gelockert, so daß er sich loslösen kann; in seinen Einzelheiten ist der Mechanismus der Reaktion wohl noch nicht ganz aufgeklärt. Interessant ist übrigens, daß der Stickstoff von acylierten α-Aminosäuren, wie Hippursäure, nicht mehr imstande ist, Chlor durch Substitution aufzunehmen.

Weiteres experimentelles Material wird demnächst mitgeteilt werden.

Auch bei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen scheinen gelegentlich ähnliche Einflüsse sich geltend zu machen. Es gibt eine Reihe Beispiele dafür, daß durch Eintritt negativer Substituenten an ein einem Carboxyl oder Carbonyl benachbartes Kohlenstoffatom die Bindung eben dieses Kohlenstoffatoms zum Carboxyl oder Carbonyl gelockert wird, so daß Spaltung eintreten kann. Als negative Substituenten kommen in Betracht: 1. Hydroxyl[3]); so in den Milchsäuren, die leicht Ameisensäure, oder wie bei der Trichlormilchsäure, $Cl_3C.CH(OH).COOH$, Kohlendioxyd — neben Chlorwasserstoff und Dichloracetaldehyd — geben. 2. Halogene; so im Chloral, der Trichloressigsäure, dem Hexachloraceton; bei der Phenyldichlorpropionsäure, $C_6H_5.CHCl.CHCl.COOH$, die in Gegenwart von Alkalien leicht Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff unter Bildung von ω-Chlorstyrol abspaltet, wird der Einfluß des einen in α-Stellung zum Carboxyl stehenden Chloratoms vielleicht durch die bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung gebildete Doppelbindung unterstützt. 3. Carbonyl; so bei den β-Diketonen, deren Übergang in Monoketon und Säure im Sinne des angeführten Prinzips leicht verständlich ist; bei der Camphocarbonsäure und beim Acetessigester, dessen Ketonspaltung dem eben angeführten Beispiel völlig analog ist. 4. Carboxyl; so in den Polycarbonsäuren, die mehrere Carboxyle am selben Kohlenstoffatome tragen,

---

[1]) R. Willstätter und F. Iglauer, diese Berichte 33, 1639 [1900].

[2]) K. Langheld, diese Berichte **42**, 2360 [1909].

[3]) Doppelt gebundener Sauerstoff scheint weniger oder nicht zu wirken; so in α-Diketonen.

wie die Malonsäure und die Methantricarbonsäure; und weiterhin in der Säurespaltung des Acetessigesters.

Es leuchtet ein, daß in den eben gegebenen kurzen Darlegungen, die im einzelnen manches bekannte wiederholen, nur ein Moment von vielen zu finden ist, das bei Affinitätsfragen in der organischen Chemie in Betracht kommt. Die geschilderten Einflüsse können durch andere Einflüsse beeinträchtigt werden, so daß das Bild des einzelnen Versuches stark verschoben erscheint. Vielleicht dient dieser Hinweis gelegentlich, so wie mir, auch anderen als Führer und trägt dazu bei, daß auf entsprechende, in anderen Fällen obwaltende Verhältnisse geachtet wird.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

---

253. Heinrich Biltz und Carl Kircher: Tantalsulfid.

(Eingegangen am 13. Mai 1910.)

Seit Marignacs[1]) grundlegenden Arbeiten über die Chemie des Niobs und Tantals wird dem Tantalsulfid die Formel TaS_2 zugeschrieben. So von Rammelsberg in seiner zusammenfassenden Arbeit[2]). Wenn man aber auf die Originalbeobachtungen zurückgeht, erscheint die Frage nach der Formel des Tantalsulfids nicht völlig geklärt; ja, es ist nicht einmal sichergestellt, ob bei ihnen reine Präparate vorgelegen haben.

Tantalsulfid ist auf zwei Wegen, die beide von H. Rose gefunden sind, dargestellt worden. Nämlich erstens durch Überleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Tantaloxyd[3]). So hergestellte Präparate wurden von Berzelius[4]) untersucht; er analysierte sie durch Rösten und wandte die Vorsichtsmaßregel an, den Glührückstand mit Ammoniumcarbonat zur Entfernung festhaftender Schwefelsäure abzurauchen. Drei unter einander vortrefflich stimmende Analysen ergaben den Wert 73.6 % Ta[5]). Sehr ähnliche Werte erhielt später Hermann[6]) bei Präparaten, die in gleicher Weise hergestellt waren, nämlich 73.8 % und 73.5 % Ta. Diese Befunde sprechen für die Formel TaS_2 mit 74.1 % Ta.

---

[1]) C. Marignac, Ann. chim. phys. [4] **9**, 249 [1866].

[2]) C. Rammelsberg, Pogg. Ann. **136**, 196 [1869].

[3]) H. Rose, Gilberts Ann. **73**, 139 Anmk. [1823].

[4]) J. J. Berzelius, Pogg. Ann. **4**, 15 [1825].

[5]) Sämtliche Angaben sind mit den jetzt gültigen Atomgewichten (Ta = 183) nach den Originalangaben neu berechnet worden.

[6]) R. Hermann, Journ. f. prakt. Chem. N. F. **15**, 136 [1877].

Damit stehen aber die Resultate einer ausgedehnten Untersuchung H. Roses[1]) nicht im Einklange — der eingehendsten Arbeit, die bis jetzt über Tantalsulfid ausgeführt worden ist. Rose erkannte die Schwäche der vorhergehenden Untersuchungen sehr wohl, die darin liegt, daß jeder Beweis für die Einheitlichkeit der analysierten Präparate fehlt. Es waren dunkle, amorphe Pulver, die ebensogut ein Gemisch, wie ein einheitlicher Stoff sein konnten; die Konstanz der Analysenwerte war auch im ersten Falle leicht erklärbar, da sämtliche Präparate nach derselben Methode und unter gleichen Bedingungen hergestellt waren. Er arbeitete deshalb eine zweite Methode aus, die darin besteht, Schwefelwasserstoff unter Ausschluß von Wasser über erhitztes Tantalchlorid zu leiten, wobei beide Stoffe bei Glühhitze in Gasform sich umsetzen. Gelegentlich wurden dabei messinggelbe krystallinische Krusten erhalten. Rose analysierte Präparate, die nach beiden Methoden erhalten waren, durch Rösten. Die nach der alten Methode gewonnenen gaben 73.4 % Ta (S. 581 seiner Veröffentlichung) und 75.1 % Ta (S. 583); die nach der Schwefelwasserstoff-Methode gewonnenen gaben 71.5 % Ta (S. 590) und 73.3 % Ta (S. 590). Das Mittel 73.3 % Ta stimmt zwar ausreichend mit den älteren Werten, doch sind die Abweichungen (± 1.8 % Ta) bedenklich. Sehr wesentlich war es deshalb, daß H. Rose versuchte, auch den Schwefelgehalt der Präparate direkt zu bestimmen. Er erhitzte zu diesem Zwecke das Tantalsulfid-Präparat im Chlorstrome und fing die übergehenden Chloride in Wasser auf. Aus dieser Lösung wurde Tantal mit Ammoniak als Oxydhydrat gefällt und als Oxyd gewogen; die Schwefelsäure wurde aus dem Filtrate mit Bariumchlorid gefällt. Eine Schwierigkeit lag darin, daß bei dieser Art des Aufschließens ein Rückstand von 3—5 % im Rohre zurückblieb. Rose hielt ihn für Tantalsulfid und schlug vor, die zurückbleibende, eventuell noch etwas zu korrigierende Masse von der angewandten Substanzmasse abzuziehen. So berechnen sich nach seinen Angaben die Werte 72.5 % Ta (S. 580) und 72.6 % Ta (S. 582); ferner 28.5 % S (S. 580), 27.8 % S (S. 582), 24.1 % S und 24.1 % S (S. 590). Wahrscheinlich besteht der Rückstand aber aus nicht ganz reinem Tantaloxyd und enthält neben etwas Kohle Spuren Schwefelsäure zurück. Unter dieser Annahme würden sich die beiden Tantalwerte auf 72.8 % Ta (1.124 g Sbst.: 0.997 g Ta_2O_5) und 72.9 % Ta (1.541 g Sbst.: 1.369 g Ta_2O_5) erhöhen und die ersten beiden Schwefelwerte auf 27.6 % S und 26.3 % S erniedrigen. Die beiden letzten Schwefelwerte sind — soweit das aus Roses Angaben gefolgert werden kann — nicht korrigiert.

[1]) H. Rose, Pogg. Ann. **99**, 575 [1856].

Für die folgenden drei Formeln berechnen sich die darunter stehenden Zusammensetzungen:

	Ta_2S_5	TaS_2	Ta_2S_3
Ta	69.5	74.1	79.2
S	30.5	25.9	20.8

Wie man sieht, weichen die Roseschen Analysenwerte so erheblich von den der Formel TaS_2 entsprechenden Werten ab, daß der Nachweis eines einheitlichen, nur aus Tantal und Schwefel bestehenden Stoffes nicht gebracht erscheint. Auch Rose kam zu dem Schlusse, daß Tantalsulfid je nach der Darstellung in seiner Zusammensetzung schwanke, und begnügte sich mit dem Nachweis, daß die Wertigkeitsstufe des Tantals im Sulfide und Oxyde verschieden sei.

Es ist ohne weiteres klar, daß die Rosesche Chlorierungsmethode für die Analyse sehr wenig geeignet ist. Abgesehen von dem beträchtlichen Rückstande, dessen Deutung nicht sicher ist und je nach der Auffassung zu recht verschiedenen Werten führt, ist gegen sie einzuwenden, daß bei der Fällung von Tantaloxydhydrat in ganz unkontrollierbarer Weise Schwefelsäure mitgerissen wird, während andrerseits ein Teil Tantaloxydhydrat kolloidal gelöst bleiben und erst mit dem Bariumsulfate, an dieses adsorbiert, ausfallen kann. Beide Einflüsse können sich kompensieren, können aber auch sehr merklich werden.

Auch die einwandfreie Röstmethode gab H. Rose nur sehr unscharfe Tantalwerte. Der Grund hierfür liegt darin, daß damals noch keine exakte Methode zur Trennung von Niob und Tantal bekannt war, und ihm deshalb wohl kaum reine Tantalpräparate vorgelegen haben. Um Klarheit zu schaffen, haben wir mit den verbesserten Hilfsmitteln unserer Zeit die Darstellung von Tantalsulfid aus reinem Tantaloxyd und seine Analyse wieder aufgenommen.

Wir haben die Präparate nach der Schwefelkohlenstoff-Methode hergestellt, ihre Einheitlichkeit aber dadurch bewiesen, daß wir die Einwirkung bei verschieden hoher Temperatur, die jedesmal gemessen wurde, vor sich gehen ließen. Da zwischen 960° und 1300° Präparate von konstanter Zusamensetzung erhalten wurden, deren Analyse auf TaS_2 stimmte, ist an der Existenz dieses Sulfides jetzt nicht mehr zu zweifeln. Dies Disulfid veränderte sich bei weiterem Erhitzen im Schwefelwasserstoff-Strome nicht. Bei höchster Temperatur erhielten wir Präparate, die nicht nur krystallinisch, sondern deutlich krystallisiert waren, zu genauer krystallographischer Untersuchung sich aber leider nicht eigneten. Bemerkens-

wert ist, daß die Wertigkeit des Metalls im Oxyde und Sulfide verschieden ist, wie das auch bei anderen Metallen gelegentlich vorkommt.

Als Ausgangsmaterial wurde uns reines Tantaloxyd von der A.-G. Siemens & Halske überlassen. Wir sind diesem Werke und besonders Hrn. Dr. von Bolten, dem Direktor des Glühlampenwerkes und Leiter des physikalisch-chemischen Laboratoriums, dafür zu besonderem Danke verpflichtet. Das Präparat war, wie alle in der Fabrik zur Herstellung von Tantalmetall verwandten Präparate[1]), sorgfältig von Niob befreit. Auch andere Verunreinigungen konnten nicht nachgewiesen werden mit Ausnahme einer Spur Schwefel, der jedenfalls in Gestalt adsorbierter Schwefelsäure vorhanden war und leicht entfernt werden konnte.

10.0 g gaben beim Glühen im Ammoniakgasstrome und Auffangen der abziehenden Gase in Wasser 0.0235 g $BaSO_4$, d. h. 0.03 % S; 20.0 g gaben 0.0268 g $BaSO_4$, d. h. 0.02 % S.

Die zu den Versuchen verwandten Präparate wurden von dieser Spur Schwefelsäure durch Glühen im Ammoniakgasstrome befreit. Ein kleiner Teil Tantaloxyd wurde dabei reduziert und färbte das Präparat dunkel, konnte aber durch darauffolgendes Glühen in Sauerstoff-Atmosphäre leicht wieder oxydiert werden.

Zur Überführung in Tantalsulfid wurden 2—6 g Tantaloxyd in lockerer Schicht in einem Glasrohre oder bei Temperaturen oberhalb 750° in einem innen und außen glasierten Porzellanrohre[2]) erhitzt, während ein Strom mit Wasser gewaschenen und mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrockneten Schwefelwasserstoffgases, der unmittelbar vor dem Reaktionsrohre eine Waschflasche mit reinem Schwefelkohlenstoff passierte, hindurchging. Der Schwefelkohlenstoff wurde durch ein Wasserbad von 25—35° erwärmt. Vor Beginn der Versuche ließen wir den Schwefelwasserstoff mehrere Stunden durch den Apparat fließen, damit Luft möglichst entfernt werde.

In einigen Fällen, namentlich wenn Tantalsulfid-Präparate in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff weiter erhitzt werden sollten, hatten wir anfänglich Schwierigkeiten, den Schwefelwasserstoff ausreichend luftfrei zu bekommen, da es auch bei langem Ausspülen der Apparate mit Schwefelwasserstoff nicht gelang, alle Luft aus den Hohlräumen der Trocknungsmittel usw. zu entfernen. Wir vermieden die Schwierigkeit dadurch, daß wir den Apparat bis zum Schwefelwasserstoff-Entwickler evakuierten, dann Schwefelwasserstoff einströmen ließen, wieder evakuierten und so mehrere Male ab-

---

[1]) F. W. Hinrichsen und N. Sahlbom, diese Berichte 39, 2604 [1906].

[2]) Die Enden des Porzellanrohres wurden durch Papierringe, auf die beständig Wasser tropfte, gekühlt; Kautschukringe verhinderten, daß das Wasser sich seitlich ausbreitete.

wechselnd verfuhren. Die Flasche mit Schwefelkohlenstoff war währenddessen stark gekühlt. Dieser einfache Kunstgriff bewährte sich gut.

Die fertigen Präparate wurden zur Entfernung einer Spur Schwefel, die sich während des Abkühlens des Apparates niedergeschlagen haben konnte, mit reinem Schwefelkohlenstoff automatisch ausgezogen, dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Die Reaktionstemperatur wurde in üblicher Weise thermoelektrisch gemessen. Mit einem Reihenbrenner und Asbestdach [1]) wurde die Temperatur 660°, mit Verbrennungsöfen 700—800° erreicht. Eine Temperatur von etwa 950° gab bequem ein kleiner Kastenofen [2]) aus Asbestpappe mit 10 × 25 cm Bodenfläche und 10 cm Höhe, in dessen Bodenloch die Flammen zweier Gas-Luft-Gebläse schlugen, während die Abgase oben durch mehrere Öffnungen der als Deckel aufgelegten Asbestpappscheibe entwichen. Ein Mitscherlichscher Kohleofen [3]) gab mit Holzkohle- oder mit Koksheizung die Temperatur 1000—1050°. Viel bequemer wurden diese und höhere Temperaturen aber mit einem elektrischen Röhrenofen von Heraeus in Hanau erreicht.

Die Methode der Analyse wich von der beim Tantalsulfid bisher benutzten Methode ab. Ein Schiffchen mit der gewogenen Probe wurde in einem Stücke Verbrennungsrohr, das in einem kurzen Verbrennungsofen lag, erhitzt, während gereinigter Sauerstoff übergeleitet wurde. Dabei brannte der Schwefel mit blauer Flamme weg. Die abziehenden Gase passierten zwei Volhard-Vorlagen mit verdünnter Salzsäure und etwas Brom. Wenn der Schiffcheninhalt rein weiß geworden war, wurde der Sauerstoff durch Luft verdrängt, und dann kurze Zeit trockenes (Kalkturm, Glycerin-Blasenzähler, Kaliumhydroydrohr) Ammoniak durchgeleitet, das die an das Tantaloxyd adsorbierte Schwefelsäure übertrieb. Dann wurde wieder Luft und schließlich zum Weißbrennen des Tantaloxyds noch einmal Sauerstoff durchgeleitet. Ein Mischen von Ammoniakgas und reinem Suaerstoff mußte vermieden werden, damit nicht Explosionen eintraten. Eine Neuwägung des Schiffchens gab die für die Tantalbestimmung nötigen Daten. Die Schwefelsäure-Bestimmung wurde in üblicher Weise durch Fällen der Vorlageflüssigkeit mit Bariumchlorid durchgeführt. Als Atomgewicht für Tantal wurde 183 verwandt.

---

[1]) Heinrich Biltz und Wilhelm Biltz, Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie. Leipzig 1907, S. 1, Abbildung 2.

[2]) Ebenda Seite 2, Abbildung 3.

[3]) Von Fr. Hugershoff, Leipzig.

1. Versuche bei etwa 650°.

Nach den Angaben von Berzelius[1]) und Rose[2]) erfolgt die Umsetzung zwischen Tantaloxyd und Schwefelkohlenstoff bei Weißglut oder einer der Weißglut sich nähernden Temperatur, während bei niedrigerer Temperatur Präparate entstehen, die oft viel Oxyd enthalten. Zur Prüfung dieser Angabe stellten wir Versuche bei erheblich niedrigeren Temperaturen an.

Als niedrigste Temperatur wählten wir die Temperatur unseres Reihenbrenners 650° und ließen den Versuch 5 Stunden im Gange. Das Präparat sah dunkelgrau aus. Die Analyse ergab:

0.9242 g Sbst.: 0.8572 g Ta_2O_5, 1.2644 g $BaSO_4$.
TaS_2. Ber. Ta 74.1, S 25.9.
Gef. » 76.1, » 18.8.

Schwefelkohlenstoff und Tantaloxyd wirken also schon bei 650° auf einander ein. Daraus, daß das erhaltene Präparat rund ein Viertel Tantaloxyd enthält, schließen wir nicht auf unvollständigen Verlauf der Reaktion, sondern darauf, daß die inneren Partieen des Tantaloxyds durch Bedeckung mit Sulfid der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff entzogen sind. Wir zweifeln nicht daran, daß durch Zerreiben und Wiederholung schließlich reine Präparate erhalten werden können. Bequemer kann das Gleiche allerdings durch Erhöhung der Umsetzungstemperatur erzielt werden. Jedenfalls bildet sich Tantalsulfid schon bei Rotglut.

2. Versuche bei etwa 730°.

Es wurden unter Verwendung eines gewöhnlichen Verbrennungsofens drei Versuche ausgeführt; dabei wurde je etwa 6 Stunden sulfuriert. Die Versuche ergaben übereinstimmend, daß Tantaloxyd zu etwa 95 % in Sulfid übergeht.

a) 0.9394 g Sbst.: 0.8610 g Ta_2O_5. — 0.8506 g Sbst.: 0.7782 g Ta_2O_5, 1.5391 g $BaSO_4$. — b) 0.9964 g Sbst.: 0.9110 g Ta_2O_5. — 0.9506 g Sbst.: 0.8690 g Ta_2O_5. — c) 0.9055 g Sbst.: 0.8322 g Ta_2O_5, 1.6310 g $BaSO_4$.
TaS_2. Ber. Ta 74.1, S 25.9.
Gef. » a) 75.2, 75.1, b) 75.0, 75.0, c) 75.4, » a) 24.8, c) 24.7.

3. Darstellung von Tantalsulfid bei etwa 960°.

Mit dem oben erwähnten Gebläseofen aus Asbestpappe und einem Heizrohre aus Porzellan von 40 cm Länge und $1^1/_2$ cm Durchmesser gelang es, reines Tantalsulfid zu erhalten. Es ist das das einfachste Verfahren zur Darstellung des Stoffes in einem Laboratorium, in dem elektrische Öfen nicht zur Verfügung stehen. Wir erhielten ein mattschwarzes Pulver, das beim Reiben im Achatmörser etwas Metallglanz annahm.

1.0518 g Sbst.: 0.9504 g Ta_2O_5, 2.0076 g $BaSO_4$.
TaS_2. Ber. Ta 74.1, S 25.9.
Gef. » 74.0, » 26.2.

---

[1]) J. J. Berzelius, Pogg. Ann. **4**, 15 [1825].
[2]) H. Rose, Pogg. Ann. **99**, 578 [1856].

4. Versuch mit Tantalsulfid im Schwefelwasserstoffstrome bei etwa 1020°.

Einige Gramm des bei 960° bereiteten Tantalsulfids wurden fein zerrieben und im Kohleofen im Porzellanrohre nach Entfernung aller Luftspuren fünf Stunden im Schwefelwasserstoffstrome (ohne Schwefelkohlenstoff) auf etwa 1020° erhitzt. Es verändert sich, wie die folgenden Analysen zeigen, dabei nicht.

1.1548 g Sbst.: 1.0488 g Ta_2O_5, 2.1690 g $BaSO_4$. — 0.1856 g Sbst. gaben durch Abrösten im Tiegel und Abrauchen mit Ammoniumcarbonat 0.1680 g Ta_2O_5.

TaS_2. Ber. Ta 74.1, S 25.9.
Gef. » 74.5, 74.1, » 25.8.

5. Versuch mit Tantalsulfid im Schwefelwasserstoffstrome bei etwa 1100°.

Vier Gramm bei 960° bereiteten Tantalsulfids wurden fein zerrieben und in einem elektrischen Ofen im Schwefelwasserstoffstrome etwa 4 Stunden auf 1100° erhitzt. Bei diesem Versuche war es nicht gelungen, allen Luftsauerstoff auszuschließen, so daß ein kleiner Teil des Präparates weiß brannte: er konnte mechanisch entfernt werden. Die übrige Hauptmenge erwies sich als unverändert.

0.6276 g Sbst.: 0.5690 g Ta_2O_5.

TaS_2. Ber. Ta 74.1. Gef. Ta 74.4.

6. Darstellung von Tantalsulfid bei etwa 1200°.

Als Material wurde ein im Verbrennungsofen vorsulfuriertes Präparat genommen, das in einer Achatreibschale fein verrieben war. Die Analyse des erhaltenen Präparats gab:

0.9055 g Sbst.: 0.8322 g Ta_2O_5, 1.6310 g $BaSO_4$.

TaS_2. Ber. Ta 74.1, S 25.9.
Gef. » 75.4, » 24.7.

Das Material war also nicht völlig in Sulfid übergegangen. Auch durch sechsstündiges Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome auf 1200° veränderte sich die Zusammensetzung nicht:

0.8330 g Sbst.: 0.7630 g Ta_2O_5, 1.5115 g $BaSO_4$.

TaS_2. Ber. Ta 74.1, S 25.9.
Gef. » 75.2, » 24.9.

Dagegen hatte sich das Äußere des Präparats bei 1200° wesentlich verändert. Die Farbe war heller geworden, etwa dunkeltombak bis dunkelmessinggelb; auch war deutlich metallischer Glanz vorhanden. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß Krystalle vorlagen. Ein mit dem Zeichenprisma aufgenommenes Bild dieses Präparats gibt Fig. 1 (S. 1643) wieder.

Bei einem weiteren Versuche wurde Tantaloxyd direkt mit Schwefelkohlenstoff bei 1200° sulfuriert.

0.6624 g Sbst.: 0.6015 g Ta_2O_5. — 0.4724 g Sbst.: 0.4292 g Ta_2O_5.

TaS_2. Ber. Ta 74.1. Gef. Ta 74.5, 74.6.

7. Darstellung von Tantalsulfid bei etwa 1300°.

Das aus 6 g Tantaloxyd bei 960° gewonnene Tantalsulfid wurde fein zerrieben und im elektrischen Ofen während drei Stunden annähernd auf 1300° erhitzt, während ein Strom schwefelkohlenstoffhaltigen Schwefelwasserstoffs das Rohr passierte. Es wurden dunkelmessinggelbe bis tombakfarbene, kleine, glitzernde Kryställchen erhalten, die zum Teil an der Porzellanwandung festsaßen, größtenteils sich aber leicht loslösen ließen (Fig. 2). Dieser Übergang des amorphen Präparates in eine Krystallmasse legt den Gedanken nahe, daß Tantalsulfid oberhalb 1200° einen merklichen Dampfdruck besitzt und deshalb sublimationsfähig ist.

Fig. 1.

Fig. 2.

Wie Herr R. Kolb im mineralogischen Institute der hiesigen Universität feststellte, sind die bei 1200° und 1300° erhaltenen Krystalle identisch. Beobachtet wurden Sechsecke mit Winkeln von annähernd 120°, auch Vierecke, gelegentlich Balken, oft strichartig und zuweilen runde Blättchen. Die Farbe erschien bei reflektiertem Lichte unter dem Mikroskope metallisch grau mit goldigem Glanze. Die Krystalle waren undurchsichtig. Die bei 1200° entstandenen Krystalle hatten etwa 0.0014—0.0019 mm Dm., die bei 1300° erhaltenen etwa 0.021—0.028 mm Dm. Nach allem liegen deutliche Krystalle vor, deren System aber nicht sicher anzugeben ist. Durch den Buchstaben A sind in Fig. 2 Krystallaggregate bezeichnet.

Die Analysen, für deren Ausführung wir Hrn. Dr. Bögemann zu Dank verpflichtet sind, ergaben:

0.6105 Sbst.: 0.5517 g Ta_2O_5, 1.2027 g $BaSO_4$. — 0.7186 Sbst.: 0.6495 g Ta_2O_5, 1.3169 g $BaSO_4$. — 0.5163 Sbst.: 0.4665 g Ta_2O_5, 0.9978 $BaSO_4$.

TaS_2. Ber. Ta 74.1, S 25.9.

Gef. » 74.2, 74.2, 74.1, » 27.0, 25.2, 26.5.

Mit diesem Präparate wurden einige Versuche[1]) ausgeführt, den Dampfdruck bezw. die Zersetzungsspannung des Tantalsulfids zu messen. Sie scheiterten an der Eigenschaft des Tantalsulfids, Spuren Feuchtigkeit leicht aufzunehmen und äußerst fest zu halten. Bei hoher Temperatur setzt sich dieses Wasser mit Tantalsulfid zu Schwefelwasserstoff und Tantaloxyden um.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf glühendes Tantaloxyd.

Schon Gahn, Berzelius und Eggerts[2]) haben in einer ausführlichen Arbeit über Tantal festgestellt, daß Schwefelwasserstoff auf glühendes Tantaloxyd nicht wesentlich einwirkt. Dasselbe fand Rose[3]), als er den Versuch unter Verwendung einer dicken Glasröhre bei starker Rotglut eines Kohleofens wiederholte; er erhielt ein graues Pulver, das beim Erhitzen eine kleine Schwefelflamme und geringe Gewichtsabnahme zeigte. Auch wir konnten diese Erfahrungen bei Verwendung eines Verbrennungsofens, der 720° gab, — also etwa bei der gleichen Temperatur, als sie Rose anwandte — bestätigen: Tantaloxyd wurde oberflächlich grau, indem sich Spuren Sulfid, die deutlich nachgewiesen wurden, bildeten, veränderte sich aber sonst nicht. Wie die unter Nr. 6 wiedergegebenen Versuche bei 1200° zeigen, wirkt auch bei 1200° Schwefelwasserstoff nur unbedeutend auf Tantaloxyd ein.

Bei der Berechnung der Analysen und der der Formel entsprechenden Werte wurde, wie erwähnt, das Marignacsche Atomgewicht des Tantals 183 benutzt, wie es zurzeit in der Tabelle der Atomgewichte der Atomgewichtskommission aufgenommen ist. Wenngleich die im Laufe dieser Arbeit gemachten Analysen keinen Anspruch auf besonders große Genauigkeit machen und nach den Eigenschaften des Tantalsulfids machen können, sei doch erwähnt, daß in den besten Analysen die Abweichung der Summe von 100% geringer wird, wenn das von Hinrichsen und Sahlbom[4]) vorgeschlagene Atomgewicht 181 verwandt wird.

Die vorstehende Untersuchung zeigt, daß Tantaloxyd von Schwefelwasserstoff nur wenig angegriffen wird; mit Schwefelkohlenstoff setzt es sich schon bei 650° weitgehend um. Oberhalb 700° erhält man

---

[1]) G. Preuner und W. Schupp, Ztschr. f. physik. Chem. **68**, 129 [1910].

[2]) J. G. Gahn, J. J. Berzelius und H. P. Eggerts, Schweiggers Journ. f. Chem. und Physik **16**, 442 [1816].

[3]) H. Rose, Pogg. Ann. **99**, 591 [1856].

[4]) F. W. Hinrichsen und N. Sahlbom, diese Berichte **39**, 2600 [1906].

leidlich reine Präparate und oberhalb 900° unschwer reines Tantalsulfid. Dies hat die Formel TaS_2. Es ist bis 1300° und wohl höher hinauf beständig und beginnt oberhalb 1200° — wahrscheinlich unter langsamer Sublimation — in Krystalle überzugehen.

Nachdem durch die mitgeteilten Versuche die Formel des Tantalsulfids TaS_2 einwandfrei festgestellt ist, wächst die Wahrscheinlichkeit, daß das Niobsulfid[1]) die Formel NbS_2 besitzt; dies zu prüfen, ist für später in Aussicht genommen.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

---

254. K. H. Böddener und B. Tollens: Untersuchungen über die Arabonsäure[2]).

(Eingegangen am 21. Mai 1910.)

Um vielleicht eine Tetrose in völliger Reinheit krystallisiert und in besserer Ausbeute, als es nach den Methoden von Wohl[3]) und von Ruff[4]) möglich ist, zu erhalten[5]), haben wir das Verfahren, welches Guerbet zur Überführung von Gluconsäure in *d*-Arabinose gegeben hat, auf *l*-Arabonsäure angewandt.

Guerbet[6]) erhitzt Gluconsäure mit Quecksilberoxyd und erhält durch Kochen des so entstandenen Mercurisalzes der Gluconsäure das Mercurosalz dieser Säure und bis 20% der Gluconsäure an *d*-Arabinose[7]).

Analogerweise muß aus *l*-Arabonsäure die *l*-Erythrose entstehen:

$$\underset{\text{Mercurisalz}}{2(C_5H_9O_6)_2Hg} = \underset{\text{Mercurosalz}}{(C_5H_9O_6)_2Hg_2} + \underset{\text{Tetrose}}{2C_4H_8O_4} + 2CO_2.$$

---

[1]) Vergl. H. Biltz und L. Gonder, diese Berichte **40**, 4971 [1907].

[2]) Aus der Dissertation von K. H. Böddener, Göttingen 1910, mitgeteilt von B. Tollens; ein ausführlicherer Auszug erscheint in der Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie.

[3]) Diese Berichte **26**, 730, 743 [1893].

[4]) Diese Berichte **32**, 3674 [1899]; **34**, 1365, 1370 [1901].

[5]) S. Ellett und Tollens, diese Berichte **38**, 499 [1905].

[6]) Bull. soc. chim. [4] **3**, 431 [1908].

[7]) Guerbet spricht von Arabinose gauche.

Leider ist bei unseren Versuchen die Ausbeute sehr ungenügend gewesen, so daß wir zwar das von Ruff beschriebene, bei 104—105° schmelzende Benzyl-phenyl-hydrazon der *l*-Erythrose und das bei 164° schmelzende Phenyl-osazon (gef. 162—163°), aber keine krystallisierte reine Substanz erhalten haben.

Wir haben jedoch die Arabonsäure näher untersucht und dies besonders in polarimetrischer Hinsicht, und ferner ihre Quecksilbersalze.

Die genauen Beschreibungen dieser Versuche sind in der Dissertation und der ausführlichen Abhandlung beschrieben.

a) Mercurosalz.

Arabonsaures Calcium, welches durch sehr häufiges Umkrystallisieren völlig gereinigt war, wurde durch Erhitzen mit Oxalsäure von Calcium befreit und die Säurelösung in gelinder Wärme mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd digeriert. Die vom Überschuß des Quecksilberoxyds abfiltrierte, dann $1^1/_2$ Stunden gekochte Lösung hatte am folgenden Morgen ein schönes, gelbgrün metallisch schimmerndes Salz abgeschieden, welches der Hauptsache nach ein basisches Mercurosalz der Arabonsäure war. Auch durch Digerieren der Arabonsäure mit Quecksilberhydroxydul entstand das Salz in gelben Flocken.

Nach den Analysen ist die Formel des lufttrocknen Salzes $(C_5H_9O_6)_2Hg_2 + Hg_2(OH)_2$ und diejenige des 14 Tage über Chlorcalcium getrockneten Salzes $(C_5H_9O_6)_2Hg_2 + Hg_2O$.

b) Mercurisalz.

Es scheidet sich beim Eintrocknen der mit Quecksilberoxyd in sehr gelinder Wärme digerierten und dann filtrierten Arabonsäurelösung über Schwefelsäure in weißen Krystallen ab und wird durch Zerreiben und Auskochen mit Methylalkohol gereinigt.

Es wird an der Luft feucht und löst sich leicht in Wasser; Kochen mit Wasser zersetzt es unter Abscheidung von Hg. Der Quecksilbergehalt stimmt zu der Formel $(C_5H_9O_6)_2Hg + H_2O$.

c) Polarisation der Arabonsäure.

Über die Polarisation der Arabonsäure finden sich verschiedene Angaben in der Literatur, und sie beziehen sich augenscheinlich einerseits auf die spezifische Drehung der Arabonsäure, $C_5H_{10}O_6$, selbst, andererseits auf die Drehung des Arabonsäure-Lactons, $C_5H_8O_5$. So fanden

	$[\alpha]_D$	Schmp.
R. W. Bauer[1]) für das Lacton	—67.4°	87°
Allen und Tollens[2]), für Sr-Salz mit Salzsäure, auf Lacton berechnet, Anfangsdrehung — 9.5°, Enddrehung	—51.5°	—
E. Fischer und Piloty[3])	—73.9°	97—98°
Ruff[4]) fand für *d*-Arabonsäure-Lacton + 73.73°, also für das *l*-Lacton	—73.7°	98—99°
Hauers und Tollens[5]) fanden für ein Lacton aus Rübenschnitzeln: Anfangsdrehung —9.13° und Enddrehung nach 20 Tagen	—36.1°	118°
Ihr Calciumsalz mit Salzsäure gab, auf Lacton berechnet, Anfangsdrehung —8.4° und Enddrehung nach 20 Tagen	—37.0°	—

Als wir genau nach den Angaben von E. Fischer und Piloty aus dem Cadmiumsalz mit Schwefelwasserstoff und Eindunsten die Säure herstellten und die erhaltenen Krystalle aus Aceton umkrystallisierten, bekamen wir das Lacton von der durch die Analyse kontrollierten Formel $C_5H_8O_5$ und dem Schmp. 97—98°.

Diese Substanz gab in sechs verschiedenen, mit Lacton von zwei verschiedenen Bereitungen hergestellten Lösungen gleich nach Herstellung der Lösungen $[\alpha]_D$ zwischen 63.4° und 70.8°; es zeigte sich aber, daß, wenn nicht am folgenden Tage, doch in den weiteren Tagen erhebliche Verminderung der Polarisation eintrat, und nach ca. 40 Tagen war die Drehung konstant geworden und zwar $[\alpha]_D = -51.1°$ bis $-51.6°$.

Hr. Dr. Böddener hat die Resultate seiner fast täglich ausgeführten, bis zu 50 Tagen ausgedehnten Polarisationen in seiner Dissertation tabellarisch niedergelegt und Diagramme konstruiert, welche das allmähliche Fallen und schließliche Konstantbleiben der spezifischen Drehung erläutern (s. auch die ausführliche Abhandlung).

Eine andere, nicht aus Aceton, sondern aus Methylalkohol umkrystallisierte Säure ergab etwas höhere Analysenzahlen für Kohlenstoff und zeigte von vornherein eine konstante Drehung $[\alpha]_D = -46.0$ bis $-46.1°$, vielleicht hat sie etwas Methylester enthalten (s. u.).

Ganz anders als das Arabonsäure-Lacton verhält sich die aus ihren Calciumsalzen durch Chlorwasserstoff in Freiheit gesetzte Arabonsäure, denn sie zeigt, wie schon Allen und Tollens angegeben

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **30**, 380 [1884]; **34**, 348 [1886].
[2]) Ann. d. Chem. **260**, 313 [1890]. [3]) Diese Berichte **24**, 4219 [1891].
[4]) Diese Berichte **32**, 557 [1899].
[5]) Diese Berichte **36**, 3321 [1903]; Hauers Dissertation.

haben, eine sehr niedrige Drehung; aber diese bleibt nicht konstant, sie erhöht sich vielmehr mit der Zeit, und sie erreicht, wenn man die spezifische Drehung auf die dem angewandten Salz entsprechende Lactonmenge berechnet, nach längerer Zeit die obige Zahl $[\alpha]_D = -51.5^0$. Wir haben dies von neuem bestätigt, denn es zeigten 1.9972 g arabonsaures Calcium, $(C_5H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$ (entsprechend 1.2848 g Lacton $C_5H_8O_5$), mit Salzsäure und Wasser zu 20 ccm gelöst, nach 5 Minuten $[\alpha]_D = -10.82^0$; nach 25 Minuten war $[\alpha]_D$ etwas geringer, die Drehung stieg dann aber bis zum 2. Tage schnell und dann langsam, bis sie (immer auf Lacton berechnet) nach 11—12 Tagen auf $[\alpha]_D = -51.5^0$ stehen blieb.

Es ist folglich klar, daß das Arabonsäure-Lacton die hohe Drehung von $[\alpha]_D$ = ca. -70^0 besitzt, die Arabonsäure dagegen die niedrige Drehung (auf Lacton berechnet) $[\alpha]_D = -10.8^0$, und daß in den Lösungen sie sich beide in ein Gemenge von Lacton und Säure umwandeln, welches die konstante Drehung $[\alpha]_D = -51.5^0$ besitzt, und man kann bei Annahme von $[\alpha]_D = 70^0$ für das Lacton und $[\alpha]_D = -10^0$ für die Säure (auf Lacton berechnet) sogar folgern, daß in dem nach 20—30 Tagen eingetretenen Gleichgewichtszustand, wobei $[\alpha]_D = -51.5^0$ ist, 2.2 Teile Arabonsäure als Lacton und 1 Teil Arabonsäure als Säure vorhanden sind.

Es ist das Verhalten der Arabonsäure völlig analog dem Verhalten der Zuckersäure, welches Sohst und Tollens[1]) von 22 Jahren beschrieben haben, denn die krystallisierte Zuckerlactonsäure dreht anfänglich hoch ($[\alpha]_D$ = gegen $+38^0$) und die aus zuckersaurem Ammonium durch Salzsäure freigemachte Säure dreht anfänglich niedrig ($[\alpha]_D = +9^0$), und nach längerer Zeit ist die Drehung beider Lösungen auf $+22^0$ bis $+23^0$ gekommen.

Wie diese Verhältnisse durch Kurven zu der Abhandlung von Sohst und Tollens erläutert worden sind, so zeigen auch unsere Diagramme (s. die ausführliche Abhandlung), daß die Einzelkurven sich zu dem Gleichgewichtsstande vereinigen.

Dasselbe ist, wenn auch nicht so genau, der Fall gewesen bei der Gluconsäure, der Galactonsäure, der Rhamnonsäure, deren Polarisationen von Schnelle und Tollens[2]) beobachtet worden sind, denn die mit Chlorwasserstoff versetzten Salze dieser Säuren, d. h. die Säuren selbst, besitzen eine niedrige Anfangsdrehung, ihre krystallisierten Lactone dagegen eine hohe Anfangsdrehung; die niedrige Anfangsdrehung der Säuren erhöht sich mit der Zeit, die hohe Anfangs-

---

[1]) Ann. d. Chem. **255**, 1 und bes. 13 [1888]; s. auch Jul. Meyer, Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1143.

[2]) Ann. d. Chem. **271**, 86 [1896].

drehung der Lactone erniedrigt sich, und allmählich stellt sich die mittlere Drehung des Gleichgewichtszustandes von Säure und Lacton ein.

Dies Verhalten und die sich einstellende Konstanz der Drehung sind charakteristisch für die Säuren der Zuckergruppe und können zu ihrer Identifizierung dienen, und zwar kann hierzu sowohl das krystallisierte Lacton als auch unter Zusatz von Salzsäure ein Salz der Säure dienen, und man kann, da häufig die Salze der Säuren leichter rein zu gewinnen sind, als die krystallisierten Lactone, solche Salze mit Salzsäure zur Polarisation anwenden. Hierbei ist erforderlich, die Einstellung der Konstanz abzuwarten, was freilich zuweilen lange dauert.

Auf das Angegebene uns stützend, können wir nun auch sagen, daß das von Hauers und Tollens untersuchte Calciumsalz aus Rübenschnitzeln der Hauptsache nach arabonsaures Calcium gewesen ist. Als ein Rest jenes Salzes noch einmal umkrystallisiert war, gaben 0.5434 g (entsprechend 0.3497 g Lacton), mit etwas Salzsäure in Wasser zu 10 ccm gelöst, im 100-mm-Rohr des Quarzkeil-Apparates, anfänglich 1.05 Skalenteile und nach 30 Tagen 4.85 Skalenteile Linksdrehung, woraus (auf Lacton berechnet) eine Anfangsdrehung $[\alpha]_D = -10.4^0$ und eine Enddrehung $[\alpha]_D = -48^0$ sich ergeben, und folglich große Annäherung an $[\alpha]_D = -51.5^0$.

d) Arabonsäure-Methylester.

Am Anfange unserer Untersuchung hatten wir einen Sirup, der neben Tetrose viel Arabonsäure enthielt, mit Methylalkohol und Äther versetzt 2 Monate unter einer Glocke mit Kalk bewahrt. Die entstandenen Krystalle wurden auf Ton abgetrocknet, mit Methylalkohol und Äther gewaschen und vorsichtig aus wenig Wasser umkrystallisiert.

Die Krystalle zeigten keine Reduktionskraft, reagierten gegen Lackmus nur schwach sauer und schmolzen bei 143°; sie besaßen eine Anfangsdrehung von $[\alpha]_D = -5.7^0$ lieferten ein Hydrazid von 215° Schmp.[1]) und 10.94 % Stickstoffgehalt, enthielten Arabonsäure welche als Calciumsalz erkannt wurde, und schienen folglich Arabonsäure-Lacton zu sein.

Später hat sich gezeigt, daß sie der Arabonsäure-Methylester gewesen sind, und wir haben sie auf ähnliche Weise wiedergewonnen, indem wir krystallisiertes Arabonsäure-Lacton in etwas ver-

---

[1]) s. E. Fischer, diese Berichte **23**, 2627 [1890]; Ruff, diese Berichte **32**, 557 [1899].

dünntem Methylalkohol lösten und die Flüssigkeit über Kalk unter wiederholtem Zusatz von Methylalkohol verdunsten ließen. Ebenfalls erhielten wir ihn durch Erhitzen von arabonsaurem Calcium mit Methylalkohol und etwas konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, vorsichtiges Sättigen der erkalteten Mischung mit Calciumcarbonat, Absaugen, Eindunsten über Kalk und Schwefelsäure und Umkrystallisieren aus Methylalkohol.

$C_5H_9O_6.CH_3$. Ber. C 39.98, H 6.72.
Gef. » 39.87, 39.84, 40.13, » 6.97, 6.75, 6.63.

Die Gegenwart von Methyl haben wir durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure und Nachweisen des entstandenen Formaldehyds mittels Trillats Methode[1]) und mittels Phloroglucin und Salzsäure nach Clowes und Tollens[2]) bewiesen.

Der Ester besitzt eine niedrige Anfangsdrehung nach links, und diese vermehrt sich beträchtlich beim Stehen, und zwar von $[\alpha]_D = -6.7^0$ auf -42.7^0; ein anderes Präparat zeigte $[\alpha]_D = -5.7^0$ am Anfang und -43.1^0 am Ende der Beobachtung.

Hier ist nun zu bemerken, daß die Anfangsdrehung diejenige des Arabonsäure-Methylesters sein wird, die Enddrehung aber diejenige der im Ester enthaltenen Arabonsäure, denn die Ester der Säuren der Zuckergruppe zerfallen bekanntlich leicht in Säure und Alkohol, und in der Tat ist die beobachtete Enddrehung diejenige, welche wir als Enddrehung der Arabonsäure-Lactons gefunden haben.

Angewandt waren:

I. 1.0042 g Ester (entsprechend 0.8257 g Arabonsäure-Lacton),
II. 0.3315 g Ester (entsprechend 0.2561 g Lacton);

zu je 10 ccm gelöst, ergaben sie nach 32 Tagen bei der Beobachtung im 100-mm-Rohr des Quarzkeil-Apparates

$$\text{I. } [\alpha]_D = -\frac{12.5 \,.\, 0.346 \,.\, 10}{0.8257 \,.\, 1} = -52.3^0,$$

$$\text{II. } [\alpha]_D = \frac{3.85 \,.\, 0.346 \,.\, 10}{0.2561 \,.\, 1} = -52.0^0,$$

folglich fast genau die spez. Drehung, welche die dem Ester entsprechenden Arabonsäure-Lacton-Mengen zeigen, nachdem sich die Gleichgewichts-Mischung mit der Arabonsäure eingestellt hat.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 984, 989 [1898]; [3] **21**, 445 [1899].
[2]) Diese Berichte **32**, 2841 [1899].

255. A. Hantzsch: Über Homochromisomerie.

(Eingeg. am 26. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Der Chromoisomerie chemisch ähnlich, aber optisch im schärfsten Gegensatz zu ihr besteht eine zweite neue Isomerie, die, solange als ihre wahre Natur noch nicht bekannt ist, gleich der Chromoisomerie rein empirisch nach ihrer charakteristischen Eigentümlichkeit benannt und daher als »homochrome Isomerie«, oder kürzer als »Homochromisomerie« bezeichnet werde. Chromoisomere unterscheiden sich von einander bekanntlich bei annähernder Gleichheit oder minimaler Verschiedenheit in chemischer Hinsicht vor allem optisch, also durch verschiedene Farbe und verschiedene Lichtabsorption. Homochromisomere ähneln den Chromoisomeren darin, daß sie einander ebenfalls chemisch außerordentlich ähnlich sind und bisweilen überhaupt nur physikalisch, z. B. durch Schmelzpunkt, Löslichkeit usw. individuell charakterisiert werden können; Homochromisomere unterscheiden sich aber von den farbverschiedenen Chromoisomeren dadurch prinzipiell, daß sie gleiche Farbe und fast gleiche, bisweilen sogar identische Absorptionsspektren und Molekularextinktionen, sowie gleiche Molekularrefraktionen besitzen. Da diese optische Identität Homochromie genannt werden kann, so kann die neue Isomerie Homochrom-Isomerie genannt werden. Als Isomere sind die homochromen Formen natürlich durch Gleichheit ihrer Molekulargewichte in solchen Lösungen erwiesen worden, aus denen sie unverändert zurückerhalten werden.

Homochromisomerie ist nachgewiesen worden bei Nitranilinen und bei stereoisomeren Chinonoximen, vielleicht auch noch anzunehmen bei anderen stereoisomeren Oximen und farbigen Salzen aus Dinitrokörpern. An dieser Stelle sei die neue Isomerie nur durch ihre wichtigsten Repräsentanten kurz charakterisiert.

1. Homochromisomere Nitraniline
(nach Versuchen von Dr. Joseph Lister).

Am deutlichsten ist die Isomerie hier realisiert durch zwei dunkelrote

Methyl-phenyl-pikramide, $(NO_2)_3C_6H_2.N<^{C_6H_5}_{CH_3}$.

Das aus Pikrylchlorid und Methylanilin entstehende Produkt schmilzt nach Turpin[1]) bei 108—110°, nach J. J. Sudborough und N. Picton[2]) bei 128—129°; doch ist die erste Angabe nicht,

[1]) Journ. Chem. Soc. **1891**, 716. [2]) Journ. Chem. Soc. **1906**, 83.

wie die letztgenannten Autoren annehmen, unrichtig. Beide Angaben sind nämlich richtig und beziehen sich auf die beiden homochromen Isomeren, die aus den Komponenten je nach der Natur der Lösungsmittel entstehen und sich auch durch bestimmte Lösungsmittel in einander überführen lassen.

1. Das niedriger schmelzende α-Isomere vom Schmp. 108° wird stets erhalten, wenn man, wie üblich, bei der Synthese Alkohol als Verdünnungsmittel benutzt; es krystallisiert unverändert aus Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Äthylacetat, Äther, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Pyridin in dunkelroten Prismen.

2. Das höher schmelzende β-Isomere vom Schmp. 128—129° entsteht auf dieselbe Weise aus Benzollösung und krystallisiert unverändert aus Benzol, Acetonitril, Pyridin und Schwefelkohlenstoff, fast unverändert aus kaltem Alkohol und Eisessig.

Analyse des α-Isomeren: $C_{13}H_{10}N_4O_6$. Ber. N 17.6. Gef. N 17.6.
» » β- » : » » » 17.6. » » 17.5, 17.4.

Da die beiden Formen von gewissen Medien völlig unverändert gelöst und wieder abgeschieden werden, konnten die Molekulargewichte bestimmt und danach beide als monomolekular erwiesen werden.

Mol.-Gew.-Best. der α-Form in Chloroform: Gef. 305, 326. Ber. 318.
» » β- » » Benzol: » 347, 331. » 318.

Übergänge der beiden Isomeren:

1. Von α in β. Die bei 108° schmelzende α-Form geht durch Umkrystallisieren aus Benzol, sowie im festen Zustand durch etwa einstündiges Erhitzen auf ca. 100° glatt und ohne Gewichtsveränderung in die bei 128° schmelzende β-Form über; auch wird die bei 108° geschmolzene α-Form, wenn man sie einige Minuten über ihren Schmelzpunkt erhitzt hat, wieder fest, um dann erst bei 128°, also als β-Form, wieder zu schmelzen.

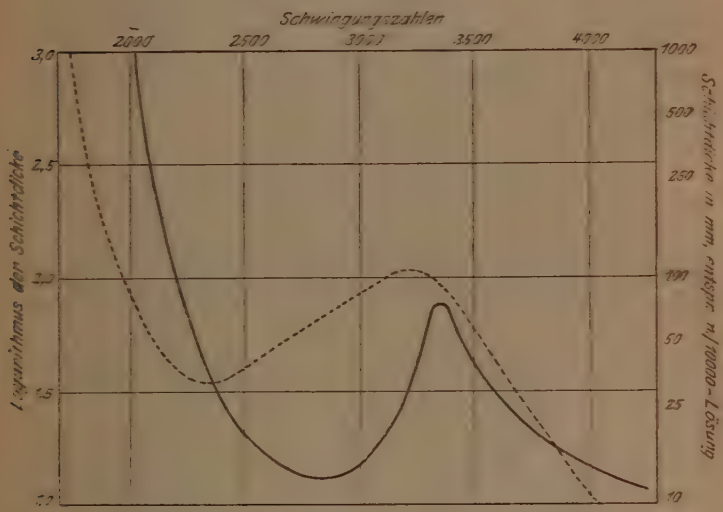
2. Von β in α. Das höher schmelzende Isomere geht, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt und quantitativ in das tiefer schmelzende über beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol, Aceton, Äther, Äthylacetat, Chloroform und Tetrachlormethan, während es sich durch Äthylalkohol und Eisessig nur durch längeres Kochen partiell isomerisiert. Man kann also die Umwandlung der beiden Isomeren folgendermaßen darstellen:

α-Methylphenylpikramid, Schmp. 108°	erhitzt oder aus Benzol ⟶ ⟵ aus den meisten anderen Medien	β-Methylphenylpikramid, Schmp. 128°.

Nachweis der optischen Identität oder Homochromie.

Beide Isomere geben durch Photographie im Ultraviolett völlig identische Absorptionskurven, wie Tafel I zeigt. Aber auch die für die grüne und blaue Quecksilberlinie spektralphotometrisch bestimmten Molekularextinktionen sind innerhalb der Versuchsfehler in gleichen Medien identisch und in verschiedenen Medien um den gleichen (übrigens sehr geringen) Betrag verschieden.

Tafel I.



——— Homochromisomere *o*-Tolyl-dinitraniline

- - - - - - - » Methylphenylpikramide

Mol.-Extinktionen für die grüne Hg-Linie $\lambda = 546$, bei ca. 18°.

Verdünnung	In Alkohol		In Eisessig	
	α-Form	β-Form	α-Form	β-Form
500	398	406	433	418
5 000	381	422	424	426

Mol.-Extinktionen für die blaue Hg-Linie $\lambda = 436$, bei ca. 18°.

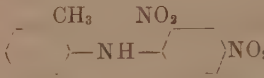
5 000	6060	6080	5930	5850
10 000	5930	5930	5910	5790
25 000	5[illegible]	6[illegible]	5940	5820

Die sehr geringe Verschiedenheit der Molekularrefraktionen ergibt sich aus folgenden Bestimmungen:

Methylphenylpikramide in Pyridin bei 20° für die D-Linie.

	%	d	N_D	M_D	Mittel
I. α-Form	2.5590	0.9919	1.5060	84.46	84.25
	2.5601	0.9925	1.5063	84.05	
II. β-Form	2.3446	0.9911	1.5057	84 62	84.73
	2.5490	0.9916	1.5059	84.84	

Ein zweites Beispiel von homochromisomeren Nitranilinen bilden die o-Tolyl-2.4-dinitraniline,



Dieselben bestehen in zwei orangen Formen, zu welchen außerdem, wie in der nächsten Abhandlung gezeigt werden wird, noch zwei gelbe Formen hinzukommen.

1. Stabile orange Form oder α-Orange vom Schmp. 121°; entsteht beim Verdunsten der alkoholischen Lösung neben einer gelben Form und wird durch kurzes Erwärmen auf seinen Schmelzpunkt nicht verändert, sondern bleibt orange.

2. Labile orange Form oder β-Orange; entsteht aus der eben erwähnten gelben Form durch fast alle indifferenten Lösungsmittel; denn die so erhaltenen Lösungen sind orange und ergeben durch Fällung und Wasser das labile Orange, das sich vom stabilen Orange dadurch scharf unterscheidet, daß es sich bei 110° in die ursprüngliche gelbe Form zurückverwandelt. Näheres hierüber findet sich in der folgenden Abhandlung.

Daß diese beiden Formen wirkliche Homochromisomere sind, zeigen die folgenden Versuche. Zunächst sind α-Orange und β-Orange, wie Dr. Oechslin fand, beide monomolekular.

Mol.-Gew. in Chloroform nach der Siedemethode. Mol.-Erhöhung 36.6.

α-Orange. Mol.-Gew. Gef. 282, 278, 286. Ber. 273.
β-Orange. » » 284, 289, —. » 273.

Optisch identisch sind die beiden Formen zufolge der Identität ihrer Absorptionskurven auf Tafel I und ihrer Mol.-Extinktionen nach den folgenden Tabellen:

Mol.-Extinktionen für die grüne Hg-Linie $\lambda = 546$.

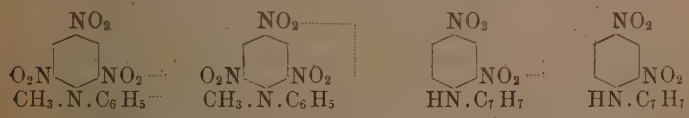
Verdünnung	In Chloroform		In Eisessig		In Aceton	
	α-Form	β-Form	α-Form	β-Form	α-Form	β-Form
25	3.1	2.9	—	—	1.22	1.16
50	3.1	2.9	2.2	2.1	1.24	1.21
Mol.-Extinktionen für die blaue Hg-Linie $\lambda = 436$.						
500	3620	3660	2760	2790	3210	3250
5 000	3630	3540	2780	2770	—	—
50 000	3580	3550	—	—	3190	3220

Ebenso wie die Lichtabsorption, ist endlich auch die Molekularrefraktion nach Dr. J. Oechslin innerhalb der Versuchsfehler identisch:

Mol.-Refraktionen in Chloroform bei 20° für die D-Linie:

	%	d	N_D	$(M.-R.)_D$	Mittel
I. α-Orange	4.2335	1.4909	0.3068	83.77	83.66
	3.0122	1.4917	0.3061	83.56	
II. β-Orange	3.3164	1.4915	0.3076	83.96	83.92
	4.5865	1.4902	0.3072	83.87	

Durch die Identität der Molekularrefraktionen von Homochromisomeren wird eine Möglichkeit zur Erklärung dieser neuen Isomerie völlig ausgeschaltet, die freilich schon durch ihre optische Identität so gut wie ausgeschlossen war; daß nämlich, da bisher nur 2.4- und 2.4.6-Dinitraniline in Homochromisomeren aufgefunden worden sind, diese Isomeren nebenvalenzisomere *o*- und *p*-Derivate sein könnten, etwa im Sinne der Formeln:



Methylphenylpikramide — Tolyl-2.4-dinitraniline.

Denn danach sollten *o*- und *p*-Nitranilin natürlich ebenfalls gleiche Farbe und gleiche Molekularrefraktion besitzen. Tatsächlich zeigen sie aber bekanntlich sehr verschiedene Farbe, und, was noch nicht bekannt war, auch sehr verschiedene Molekularrefraktionen.

Mol.-Refraktion von *o*- und *p*-Nitranilin in Aceton bei 20° für die D-Linie.

	%	α	N_D	M_D	Mittel
p-Nitranilin	5.6797 4.9334	0.8139 0.8111	1.3736 1.3719	45.15 45.58	45.36
o-Nitranilin	5 0076 4.4756	0.8093 0.8089	1.3689 1.3687	41.76 42.17	41.96

Stellungsisomere Nitraniline unterscheiden sich also hiernach refraktometrisch genau so wie die entsprechenden Nitrophenole[1]); die Molekularrefraktionen der *p*-Derivate sind größer als die der *o*-Derivate, obgleich letztere intensiver farbig sind als erstere.

So deutlich geschieden wie bei den Methylphenylpikramiden und *o*-Tolyldinitranilinen tritt Homochromisomerie bei Nitranilinen allerdings nur selten auf; es ist im Gegenteil merkwürdig, daß sie in noch höherem Grade als andere empfindliche Isomerien schon bei sehr geringer struktureller Änderung meist verschwindet, indem eine der beiden Formen nicht existenzfähig oder wenigstens bisher nicht isolierbar ist. So sind z. B. im Unterschied zu den zwei homochromisomeren Methylphenylpikramiden Phenylpikramid, *o*-, *m*- und *p*-Tolylpikramid, *p*-Tolyl-methylpikramid u. a., sowie im Unterschied zu den zwei *o*-Tolyl-dinitranilinen die stellungsisomeren Meta- und Parakörper nicht in Homochromisomeren erhalten worden.

Näheres hierüber findet sich in der folgenden Abhandlung.

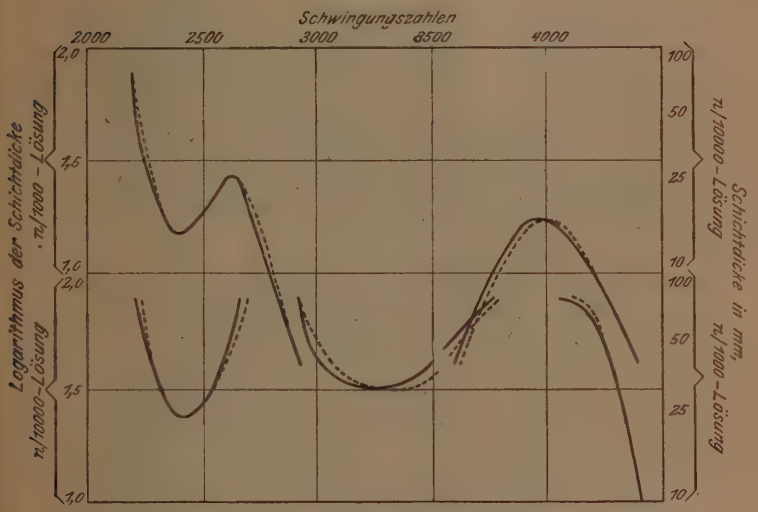
2. Homochromisomere Chinon-oxime
(nach Versuchen von Dr. R. Flade).

Als solche erscheinen die stereoisomeren *syn*- und *anti*-Chinonoxime, sowie auch ihre Salze in gleichen Lösungsmitteln. Dies wurde an den bestcharakterisierten Stereoisomeren, den Chlor-toluchinonoximen Kehrmanns[2]), festgestellt. Die beiden festen Stereoisomeren erscheinen zwar auch in reinstem Zustande, aus Alkohol oder Toluol umkrystallisiert, etwas verschiedenfarbig; denn das schwerer lösliche Oxim (Schmp. 170° unter Zersetzung) bildet glänzende braungelbe Prismen und das leichter lösliche Oxim (Schmp. 165° unter Zersetzung) gelbliche, konzentrisch gruppierte Nädelchen. Jedoch sind ihre Lösungen nach Tafel II innerhalb der Versuchsfehler optisch identisch. Dies ist um so bemerkenswerter, als auch beide Isomere vom Beerschen

[1]) Hantzsch und Meisenburg, diese Berichte **43**, 95 [1910].
[2]) Ann. d. Chem. **303**, 14 [1898].

Gesetz in völlig gleicher Weise sehr erheblich abweichen, wie man daraus ersieht, daß die aus den zwei verschieden konzentrierten $^n/_{1000}$- und $^n/_{10000}$-Lösungen ermittelten Kurven nicht anschließen, sondern stark von einander abweichen[1]). Auch die Molekularextinktionen sind innerhalb der Versuchsfehler identisch:

Tafel II.



——— Schwerer lösliches Chlor-toluchinonoxim in Alkohol
- - - - - Leichter » » » »

Mol.-Extinktion in Alkohol für $\lambda = 436$ (blau) bei 20°.

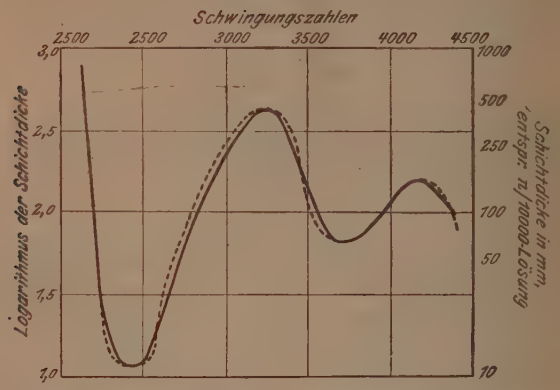
Konzentration	Schichtdicke	Schwer lösliches Oxim	Leicht lösliches Oxim
0.002	1 cm	777	754
0.0001	2 cm	8820	8560

Die optische Identität beider Kaliumsalze in der grünen alkoholischen Lösung zeigt Tafel III und zwar zur Vermeidung der Hydro-

[1]) Diese für alle Chinonoxime charakteristische Eigenschaft wird später ausführlicher besprochen werden.

lyse oder Alkoholyse, bei Anwesenheit von überschüssigem Kaliumäthylat.

Tafel III.



——— K-Salz des leichter löslichen Chlor-toluchinonoxims
- - - - - - - - » » schwerer » »
beide in Alkohol und überschüssigem Kaliumäthylat

Endlich gaben auch beide Caesiumsalze in wäßriger Lösung identische Molekularrefraktionen für die Natriumlinie bei 20°.

Cs-Salz aus leicht löslichem Oxim $(\text{Mol.-Ref.})_D = 66.69$.
» » » schwer löslichem » » $= 66.80$.

Die intensiv farbigen stereoisomeren Chinonoxime und ihre Salze sind also optisch fast identisch, wie dies für die farblosen *syn*- und *anti*-Benzaldoxime und deren alkalische Lösungen schon vor Jahren von Hartley nachgewiesen worden ist.

Deutung der Homochromisomerie als Stereoisomerie.

Die zuletzt nachgewiesene optische Identität von *syn*- und *anti*-Chinonoximen beweist, daß wenigstens gewisse Homochromisomere Stereoisomere sind, und macht hiernach wahrscheinlich, daß die Homochromisomerie überhaupt auf Stereoisomerie zurückzuführen ist. Danach würden auch die sonst kaum zu erklärenden homochromisomeren Nitraniline ebenfalls als Stereoisomere erscheinen. Die betreffenden Formeln sollen in der nächsten Abhandlung diskutiert werden.

Die optische Identität der stereoisomeren Chinonoxime in neutralen und alkalischen Lösungen veranlaßte einen genaueren

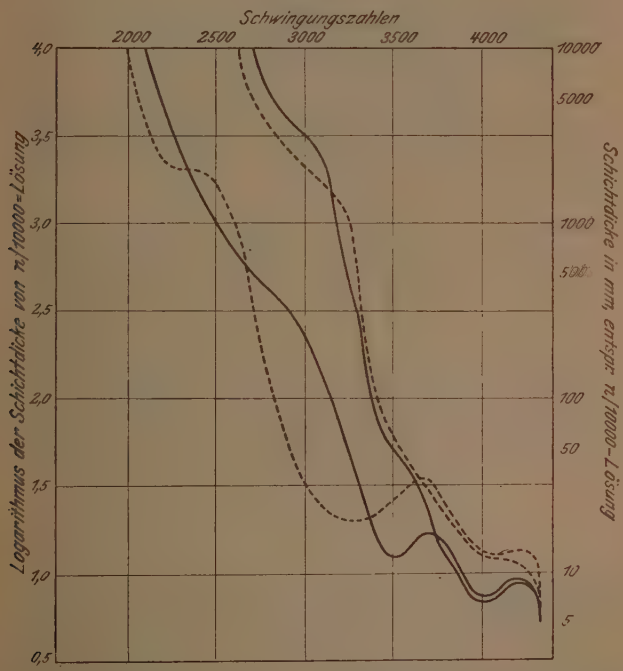
Optischen Vergleich anderer stereoisomerer Oxime und ihrer Salze

(nach Versuchen von Dr. Curt B. Hartung).

a) Die stereoisomeren Benzil-monoxime.

syn-Benzilmonoxim (sogen. α-Oxim), $\begin{array}{c} C_6H_5.\ddot{C}.CO.C_6H_5 \\ N.OH \end{array}$ und *anti*-Benzilmonoxim (sogen. γ-Oxim), $\begin{array}{c} C_6H_5.\ddot{C}.CO.C_6H_5 \\ HO.N \end{array}$, sind beide farblos und geben beide gelbe Alkalisalze, die zwar im festen Zustande kaum, wohl aber in Lösungen bereits Farbverschiedenheit erkennen lassen; denn konzentrierte *syn*-Salzlösungen erscheinen orange, *anti*-Salzlösungen gelb. Zu allen optischen Untersuchungen wurden die frisch bereiteten Lösungen der ganz reinen Oxime, zu denen der Salze die alkoholischen Lösungen in überschüssigem Natriumäthylat (zur

Tafel IV.



Voll-Kurve rechts *anti*-Benzilmonoxim
Punkt-Kurve » *syn*- » in Alkohol

Voll-Kurve links Na-Salz des *anti*-Oxims
Punkt-Kurve » » » » *syn*- in Alkohol + Na-Äthylat

Vermeidung der sonst ziemlich starken Hydrolyse) verwandt. Die Absorptionskurven (Tafel IV) zeigen, daß die stereoisomeren Oxime einerseits und ihre stereoisomeren Salze andererseits einander zwar sehr ähnlich, aber doch deutlich verschieden sind. Die *syn*-Reihe absorbiert etwas stärker, als die *anti*-Reihe, namentlich auch etwas stärker selektiv, ist also etwas »chinoider«.

Die Molekular-Extinktionen sind dementsprechend auch merklich verschieden; da die verdünnten Lösungen fast farblos erscheinen, konnten sie nur im Violett verglichen werden.

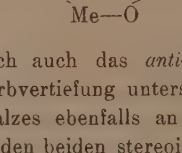
M.-E. für $\lambda = 405$ (violett) bei V_{10}: *syn*-Oxim = 1.08
» » » » » » *anti*-Oxim = 0.29.

Optisch noch stärker verschieden sind die Salzlösungen. Dies zeigt sich schon an den Absorptionsgrenzen, die z. B. bei V_{10} in einer Schichtdicke von 10 cm für *syn*-Salz in Natriumäthylat bei 1818, für *anti*-Salz bei 1905 liegen; deutlicher noch an den Molekular-Extinktionen für die Quecksilberlinien $\lambda = 546$ grün, $\lambda = 436$ (blau) und $\lambda = 405$ (violett), die zum bequemeren Vergleich mit den Kurven auf Tafel IV, in Schwingungszahlen ausgedrückt sind.

	Grüne Hg-Linie	Blaue Hg-Linie	Violette Hg-Linie
M.-E.	$^1/\lambda = 1832$	$^1/\lambda = 2294$	$^1/\lambda = 2475$
syn-Salz in $NaOC_2H_5$	2.25	119	149.
anti-Salz » »	0.97	91	254.

Die Molekular-Extinktionen verändern sich also genau wie die Absorptionskurven; entsprechend der Kreuzung der letzteren im Violett werden auch die Mol.-Extinktionen des *anti*-Salzes, obgleich es sonst schwächer absorbiert, gerade im Violett größer als die des *syn*-Salzes.

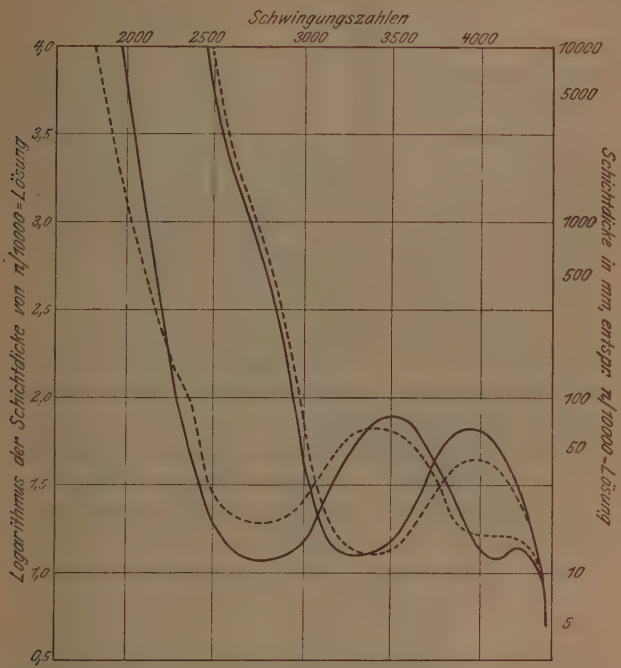
Immerhin sind die stereoisomeren Salze einander im allgemeinen optisch so ähnlich, daß gegenüber der Annahme A. Werners, nur dem *syn*-Salz (wegen seiner Fähigkeit, auf Beizen zu ziehen) die Formel eines inneren Komplexsalzes zu erteilen,



zu betonen ist, daß sich auch das *anti*-Salz vom freiem *anti*-Oxim durch so erhebliche Farbvertiefung unterscheidet, daß sich die Carbonylgruppe des *anti*-Salzes ebenfalls an der Salzbildung beteiligen muss, daß also zwischen den beiden stereoisomeren Salzen nur ein gradueller, nicht aber ein prinzipieller Unterschied bestehen kann.

b) Die stereoisomeren *p*-Nitro-benzaldoxime verhalten sich in Lösung fast wie die Benziloxime. Nach Tafel V sind beide Stereoisomere zwar sehr ähnlich, aber doch merklich ver-

Tafel V.



Voll-Kurve rechts *p*-Nitrobenz-*anti*-aldoxim in Alkohol — Punkt-Kurve » » » -*syn*- » in Alkohol

Voll-Kurve links Na-Salz des *anti*-Oxims in Alkohol + Na-Äthylat — Punkt-Kurve » » » » *syn*- »

schieden. Dasselbe gilt für die beiden stereoisomeren Salze, die auch hier (zufolge der Beteiligung der Nitrogruppe an der Salzbildung) beide viel stärker absorbieren. Dies zeigen auch die

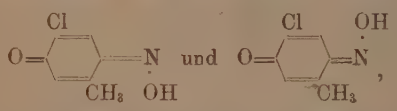
Molekular-Extinktionen.

	Gelbe Hg-Linie $^1/\lambda = 1736$	Grüne Hg-Linie $^1/\lambda = 1832$	Blaue Hg-Linie $^1/\lambda = 2294$	Violette Hg-Linie $^1/\lambda = 2475$
syn-Oxim in Äther	—	—	—	23.1
anti-Oxim in Äther	—	—	—	25.2
syn-Oxim in $NaOC_2H_5$	6.9	22.0	1766	5900
anti-Oxim » »	0.7	2.7	1860	6720

Die optische Verschiedenheit der stereoisomeren Benziloxime und und Nitrobenzaldoxime rührt wahrscheinlich davon her, daß, wie z. B. die üblichen Formeln der Nitrobenzaldoxime,

$$NO_2.C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{C}.H \quad \text{und} \quad NO_2.C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{C}.H$$
$$\qquad\qquad N.OH \qquad\qquad\qquad HO.N$$

(und ebenso die der zwei Benziloxime) auch erkennen lassen, das Oximhydroxyl der *anti*-Körper von den negativen ungesättigten Gruppen (NO_2 und CO) weiter entfernt ist und deshalb (besonders bei der Salzbildung) chemisch und somit auch optisch weniger stark von ihnen beeinflußt wird, als bei den *syn*-Körpern. Bei den stereoisomeren Chinonoximen ist dagegen, wie die folgenden Formeln zeigen,



das Oximhydroxyl vom Carbonyl gleich weit entfernt und wird deshalb chemisch und somit auch optisch den gleichen Einfluß ausüben.

So dürfte die Homochromisomerie einen Grenzfall der Stereoisomerie darstellen, und zwar einen solchen, in dem die gegenseitige Einwirkung ungesättigter Gruppen durch die Verschiedenheit der Konfiguration nicht merklich beeinflußt wird.

---

256. A. Hantzsch: Chromoisomerie und Homochromisomerie von Nitranilinen.

(Eingeg. am 26. April 1910; mitget. in der Sitz. von Hrn. J. Meisenheimer.)

Analog den gelben und roten Nitrophenol-Salzen sind schon längst gelbe und rote Nitraniline bekannt. Bisweilen existiert sogar ein und dasselbe Nitranilin in zwei verschiedenfarbigen chromotropen Formen. Da die verschiedenfarbigen Nitrophenol-Salze Chromoisomere sind, ließ sich dasselbe Ergebnis für die verschiedenfarbigen Nitraniline voraussehen. In der Tat hat die genaue Untersuchung der Nitraniline dieses erwartete, zugleich aber auch ein unerwartetes Resultat ergeben. Denn es existieren nicht nur chromoisomere Nitraniline, wie ich mit Dr. Jacob Oechslin feststellte, sondern auch zufolge der vorangehenden Mitteilung nach den Versuchen von Dr. J. Lister homochromisomere Nitraniline.

So leicht sich nun alle Nitraniline in allen Medien als monomolekular erweisen ließen, so schwer war der Nachweis zu erbringen, daß die verschiedenen Formen ein und desselben Nitranilins Isomere (also nicht Polymere oder Polymorphe) sind. Denn da diese Modifikationen meist schon durch Lösungsmittel in einander (oder richtiger in Lösungsgleichgewichte) übergehen, so konnte erst nach mühevollem Suchen die Unveränderlichkeit gewisser Nitranilin-Modifikationen in gewissen Lösungsmitteln und erst hierauf deren Isomerie festgestellt werden [1]).

Bei der systematischen Untersuchung der Nitraniline durch Dr. Oechslin und Dr. Lister sind zunächst neue »Modifikationen« entdeckt worden bei folgenden Stoffen:

p-Nitro-*o*-äthyltoluidin, Methyl-phenyl-2.4-dinitranilin, Äthyl-phenyl-2.4-dinitranilin, *o*-Tolyl-2.4-dinitranilin, *p*-Tolyl-3.5-dinitrotoluidin, *o*-, *m*- und *p*-Tolyl-2.4.6-trinitranilin, Methyl-phenyl-2.4.6-trinitranilin.

Um gewisse Beziehungen zwischen der Farbe der Nitraniline und ihrer Struktur hervortreten zu lassen, sei zunächst eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten in verschiedenen Modifikationen bekannten Nitraniline gegeben, die übrigens keinen Anspruch auf Vollständigkeit macht, und in der auch die Bezeichnungen stabil und labil natürlich nur relative Bedeutung haben.

1. Mononitraniline (Mononitrotoluidine).

(3) $NO_2.C_7H_6.NH.CH_3$ (1) gelb (labil) und orange (stabil).
(3) $NO_2.C_7H_6.NH.C_2H_5$ (1) gelb (stabil) und orange (labil).

2. Dinitraniline. a) 2.4-Dinitraniline.

$(NO_2)_2C_6H_3.NH.CH_3$ gelb (labil) und orange (stabil).
$(NO_2)_2C_6H_3.NH.C_2H_5$ gelb (labil) und orange (stabil).
$(NO_2)_2C_6H_2Br.NH.C_6H_5$ gelb und orange (oder rot?).
$(NO_2)_2C_6H_3.NH.C_6H_4.CH_3$ (*o*) in 2 gelben und 2 orangen Formen.
$(NO_2)_2C_6H_2Br.NH.C_6H_5$ gelb und orange.

b) 3.4-Dinitraniline.

$(NO_2)_2C_6H_3.N(C_2H_5)_2$ gelb (labil) und orange (stabil).

c) 2.6-Dinitraniline (Derivate des 2.6-Dinitro-*p*-toluidins).

$(NO_2)_2C_7H_5.NH.C_6H_5$ gelb (labil) und orange (stabil).
$(NO_2)_2C_7H_5.NH.C_6H_4.CH_3$ (*p*) gelb (labil) und orange (stabil).

---

[1]) Dies ist deshalb zu betonen, weil M. Busch und E. Pungs eine Mitteilung über einige neue gelbe und rote Modifikationen von Nitranilinen mit dem Titel »über isomere verschiedenfarbige Pikrylamine« versehen haben (Journ. f. pr. Chem. [2] **79**, 546), ohne den Nachweis ihrer Isomerie zu liefern. So lange diese schwierige Aufgabe nicht gelöst war, durften gelbe und rote Nitraniline ebenso wenig als Isomere bezeichnet werden, wie dies z. B. für gelben und roten Phosphor oder die beiden Modifikationen des Benzophenons geschehen darf.

3. Trinitraniline; ausschließlich 2.4.6-Trinitraniline oder Pikrylamine.

$(NO_2)_3C_6H_2.N(CH_3)_2$ gelb (labil) und orange (stabil).
$(NO_2)_3C_6H_2.N(CH_3, C_3H_7)$ gelb und orange.
$(NO_2)_3C_6H_2.N(CH_3, C_6H_5)$ in zwei roten Formen.
$(NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4.CH_3$ (*o*) gelb (labil) und orange (stabil).
$(NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4.CH_3$ (*m*) in einer gelben und zwei orangen Formen.
$(NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4.CH_3$ (*p*) orange und rot.
$(NO_2)_3C_6H_2.NH.C_{10}H_7$ (*β*) orange und rot.

Danach gibt es also gelbe, orange und dunkelrote Nitraniline. Diese Farbvertiefung wird nun, wie die obige Tabelle zeigt, direkt weder durch »auxochrom« wirkende Substituenten (z. B. des Phenyls) in der Aminogruppe, noch durch Vermehrung der »chromophoren« Nitrogruppen, noch durch die gegenseitige Stellung von Nitro- und Aminogruppe im Benzolring bedingt; denn es existieren z. B. die strukturisomeren methylierten Phenylpikramide oder 2.4.6-Trinitrophenyltolylamine in allen drei Farben, nämlich:

$(NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4.CH_3$ (*o*)	1 gelb	1 orange	1 rot
$(NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4.CH_3$ (*m*)	1 »	2 »	—
$(NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4.CH_3$ (*p*)	—	1 »	1 »
$(NO_2)_3C_6H_2.N(CH_3).C_6H_5$	—	—	2 »

Hieraus darf man schließen, daß an sich jedes dieser Nitraniline in drei Chromoisomeren auftreten könnte, und daß dieselben nur deshalb nicht sämtlich nachgewiesen worden sind, weil eine oder zwei dieser Formen so labil sind, daß sie sich unter den Versuchsbedingungen spontan isomerisieren. Dem entspricht die Beobachtung, daß es bisweilen nicht einmal gelang, früher erhaltene Modifikationen wieder darzustellen, wie im experimentellen Teil bemerkt werden wird. Ferner ergibt sich aus der obigen Tabelle Folgendes: Wenn die roten Formen bei Phenyl-Nitranilinen häufiger auftreten als bei Alkyl-Nitranilinen, und wenn sie auch mit der Zahl der Nitrogruppen gegenüber den gelben Formen zunehmen, so bedeutet dies nur, daß gewisse Substituenten (wie C_6H_5 oder NO_2) die Beständigkeit der dunkleren Formen auf Kosten der helleren im allgemeinen (aber nicht ausnahmslos) vermehren, daß sie also nur indirekt auxochrom wirken.

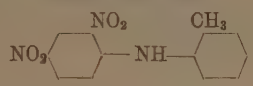
Daß gelbe, orange und rote Formen drei gesonderte Isomerie-Formen darstellen, ist allerdings nicht sicher nachgewiesen; denn die orangen Mittelglieder könnten, analog wie die orangen Nitrophenol-Salze, als »Mischformen« der gelben und dunkelroten Isomerien anzusehen sein. Daß solche Mischformen auch hier auftreten, dafür spricht die Beobachtung, daß die Farbintensität bisweilen sichtlich (von hell- zu dunkelorange) wechselt. Immerhin bleiben wenig-

stens sicher die gelben und die dunkelroten Nitraniline als gesonderte Chromoisomere bestehen.

Zu diesen Chromoisomeren kommen aber bisweilen noch Homochromisomere hinzu; es bestehen also nicht nur optisch verschiedene, sondern auch optisch identische Isomere. Letztere sind in Form zweier dunkelroten Methylphenylpikramide und zweier orangefarbenen *o*-Tolyl-2.4-dinitraniline bereits in der vorangehenden Arbeit charakterisiert worden.

Wie eigentümlich Chromoisomere und Homochromisomere mit einander verknüpft sind, ist am besten an den *o*-Tolyl-dinitranilinen zu verdeutlichen. Diese bestehen in vier Isomeren, nämlich in zwei gelben und zwei orangen Formen, von denen die zwei stabilsten, je eine gelbe und eine orange, bereits bekannt waren und mir durch die Freundlichkeit des Hrn. Dr. P. Julius in Ludwigshafen zur Verfügung gestellt wurden, während die beiden andern labilen Isomeren hier entdeckt worden sind:

Chromoisomere und homochromisomere *o*-Tolyl-dinitraniline:



Gelb, stabil, Schmp. 129° ⇄ Orange, stabil, Schmp. 121° (in stabiles Gelb)

aus kalter verd. absol. Alkohollösung →

← aus heißer konzentr. Alkohollösung

aus $CHCl_3$ durch Petroläther; aus Eisessig durch wenig H_2O ↓ ↑ aus Eisessig durch viel H_2O

Krystall. aus Alkohol ↗

aus Aceton bei −75° ↘

durch alle Lösungsmittel bei gew. Temp. ↖

z. T. bei langsamer ↗

aus Aceton bei −75° ↓

Orange, labil, Umwandlungspunkt in stabiles Gelb ca. 110° ⇄ Gelb, labil, Schmp. 120–121° (in stabiles Gelb)

aus Acetonitril →

← aus den meisten Lösungsmitteln

Diese vier Formen bestehen aber nur im festen Zustand als gesonderte Individuen. In Lösung tritt eine höchst eigentümliche Erscheinung auf: Die Lösungen der vier verschiedenen Formen sind in

allen Medien optisch völlig identisch. Dies ist an sich nicht überraschend; denn Chromoisomere geben, wie ich fand, stets optisch identische Lösungen. Wohl aber ist es höchst überraschend, daß zwei dieser optisch identischen Lösungen doch chemisch verschieden sind, weil aus denselben zwei verschiedene feste Nitraniline hervorgehen.

So geben die zwei gelben und die zwei orangen *o*-Tolyldinitraniline mit allen nicht wäßrigen Medien homochrome orange Lösungen; dieselben können als Lösungen der orangen Formen deshalb betrachtet werden, weil aus beiden primär nur eine dieser beiden Formen, natürlich unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln (Vermeidung der sich leicht vollziehenden Umlagerungen) durch Ausfällen erhalten werden. Die gelben Formen werden also, obgleich das »stabile« Gelb das im festen Zustande beständigste Isomere ist, durch den Lösungsvorgang sofort isomerisiert oder wenigstens in Lösungsgleichgewichte verwandelt, in denen die orangen Formen gegenüber den gelben weit überwiegen. Da aus einer dieser Lösungen primär nur das stabile, aus der anderen stets nur das labile Orange gefällt wird, so sind sie tatsächlich als Lösungen des stabilen und des labilen Orange zu unterscheiden.

Danach läßt sich das Verhalten der vier isomeren Tolylnitraniline gegen Lösungsmittel etwa folgendermaßen schematisch darstellen (Genaueres s. experimenteller Teil):

stabiles Gelb und stabiles Orange (labiles Gelb?)		labiles Orange
	Eisessig, Essigsäureanhydrid, Essigester, Äther, Benzol, Pyridin (Methyl- und Äthylalkohol?)	
↓		↓
Lösungen von stabilem Orange		Lösungen von labilem Orange

Was für die *o*-Tolyldinitraniline gilt, kann folgendermaßen verallgemeinert werden: Die Lösungen aller verschiedenfarbigen Modifikationen eines und desselben Nitranilins sind optisch identisch; sie besitzen identische Absorptionskurven und sogar identische Molekularextinktionen selbst dann, wenn sie sich dadurch als verschieden erweisen, daß sie verschiedene feste Nitraniline liefern.

Danach ist auch durch Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen direkt nur für die optisch identischen Formen nachgewiesen, daß sie monomolekular, also einander isomer sind; nicht aber für die im festen Zustande verschiedenfarbigen (gelben und roten) Formen, da diese eben optisch identische Lösungen geben. Dennoch sind auch die verschiedenfarbigen Formen sämtlich monomolekular, also Isomere, weil die andere einzige Möglichkeit, daß die Farbverschiedenheit auf Polymerie oder gar nur auf Polymorphie beruhe, dadurch

ausgeschlossen ist, daß die Lösungen der verschiedenen Nitraniline in verschiedenen Medien von sehr verschiedener (gelber, oranger und roter) Farbe sind und dennoch sämtlich monomolekulare Formen enthalten. Dies ist mit der Annahme, daß z. B. gelbe und rote Formen ein und desselben Nitranilins in festem Zustande polymer oder polymorph wären, nicht vereinbar.

Die Lösungen von Nitranilinen verhalten sich beim Abscheiden der festen Stoffe sehr eigentümlich; sie lassen nämlich meist bei anscheinend sehr geringfügiger Änderung der Bedingungen verschiedenfarbige Formen auskrystallisieren; so liefert die Eisessiglösung des labilen orangen *o*-Tolyldinitranilins nur beim Ausfällen mit wenig Wasser das labile Orange, aber durch viel Wasser oder beim Abdunsten das stabile Gelb. Da aber das labile Orange in nicht ganz trocknem Zustand leicht in das stabile Gelb übergeht, so ist das stabile Gelb auch da, wo es primär aufzutreten scheint, doch das sekundäre Umwandlungsprodukt des labilen Orange. Und wenn aus alkoholischen Lösungen der Tolyldinitraniline je nach der Geschwindigkeit und der Temperatur der Krystallisation bald stabiles Gelb, bald stabiles Orange, bald labiles Orange ausgeschieden wird, so bedeutet dies, daß derartige Umwandlungen durch den aktiveren Alkohol noch leichter als durch indifferentere Medien hervorgebracht werden.

Daß nach alledem die chromoisomeren und homochromisomeren Nitraniline, die sich schon durch Lösungsmittel fast spontan isomerisieren, chemisch identische Derivate liefern, ist begreiflich. Daher mußte sich die Charakteristik ihrer Individualität auf physikalische Konstanten beschränken und vor allem durch optische Methoden erbracht werden.

Optische Unterschiede bestehen nun bei Chromoisomeren nur im festen Zustande; ihre Lösungen sind optisch stets identisch, da sie gleiche Absorption und Refraktion besitzen. Deshalb ließen sich Lösungen verschiedener Nitraniline selbst optisch nur indirekt vergleichen: Gewisse Lösungen von strukturisomeren oder homologen Nitranilinen besitzen optisch nicht die Eigenschaften, die sie als chemisch völlig unveränderte Strukturisomere oder als echte Homologe besitzen sollten — was natürlich nur so erklärt werden kann, daß in derartigen Lösungen die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen chromoisomeren und homochromisomeren Formen verschieden weit verschoben sind. Folgende Beispiele mögen dies deutlich machen:

2.4-Dinitranilin, sowie seine Methyl-, Äthyl- und Propylderivate sind nur in gelben Formen und nur in rein gelben Lösungen bekannt. Auch ihre Molekularrefraktionen wachsen normal um je 4.6 Einheiten,

wenn die Molekulargewichte um je CH_2 wachsen, wie dies nach Brühl für homologe Reihen gilt. Dagegen bestehen in den homologen Reihen der isomeren 3.4-Dialkyldinitraniline und der 2.4.6-Dialkyltrinitraniline folgende Verhältnisse:

$\begin{matrix}(3)\ NO_2 \\ (4)\ NO_2\end{matrix}\!\!>C_6H_3.N(CH_3)_2$ (1),	$\begin{matrix}(3)\ NO_2 \\ (4)\ NO_2\end{matrix}\!\!>C_6H_3.N(C_2H_5)_2$ (1),
nur gelb, nicht orange	gelb labil, orange stabil
$(NO_2)_3C_6H_2.N(CH_3)_2$,	$(NO_2)_3C_6H_2.N(C_2H_5)_2$
gelb stabil, orange labil;	nicht gelb, nur orange;
Lösungen gelb	Lösungen orange.

Dementsprechend unterscheiden sich die Molekularrefraktionen dieser Homologen in Lösung nicht um das normale Inkrement von $2 \times 4.6 =$ ca. 9.2 Einheiten; was also bedeutet, daß in den orangen Lösungen Nitraniline von anderer Konstitution oder richtiger Isomerie-Gleichgewichte von anderer Lage vorhanden sind als in den gelben Lösungen. Dasselbe ergibt sich auch aus Verschiedenheiten der Absorptionskurven, wie im experimentellen Teil bei den optischen Untersuchungen gezeigt werden wird.

Die Isomerie der chromoisomeren und homochromisomeren Nitraniline kann bei der Kompliziertheit der Phänomene und ihrer chemisch bisher nicht nachweisbaren Verschiedenheit nur zum Teil gedeutet und durch Formeln dargestellt werden.

Sicher ist, daß die übliche Strukturformel zur Erklärung der optischen Eigentümlichkeiten der Nitraniline nicht genügt[1]); sicher ist aber auch, daß die von Baly (loc. cit.) unter Reserve vorgeschlagene »chinoide« Strukturformel $C_6H_4\!\leqslant\!\begin{matrix}NO_2H \\ NH\end{matrix}$ deshalb nicht richtig sein kann, weil sie auf die Dialkylnitraniline $NO_2.C_6H_4.N(C_nH_{2n+1})_2$ nicht übertragbar ist. Aber auch andere Strukturformeln, die für Dialkylnitraniline gültig sein könnten, und von denen nur die folgende Formel $C_6H_4\!\leqslant\!\begin{matrix}NO \\ NR_2\end{matrix}\!\!>O$ als die von inneren chinoiden *aci*-Nitrosalzen erwähnt sei, sind wegen der Existenz der den Nitranilinen ähnlichen farbigen Additionsprodukte von Polynitrobenzolen mit Anilinbasen ganz unwahrscheinlich, weil derartige Verbindungen wie

$$C_6H_3(NO_2)_3, C_6H_5.N(CH_3)_2$$

gar nicht analog formuliert werden können. Dasselbe gilt aus demselben Grunde für eine von Sudborough und Picton[2]) vorge-

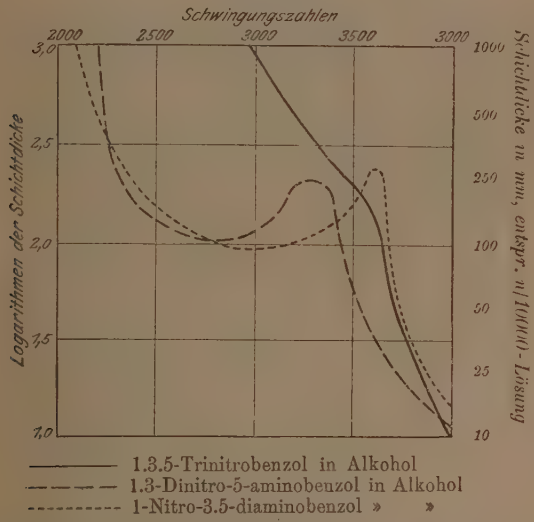
---

[1]) Baly, Journ. Chem. Soc. **87**, 1342 [1905]; **89**, 517 [1906]; Hantzsch, diese Berichte **40**, 330 [1907].

[2]) Journ. Chem. Soc. **89**, 583 [1906].

schlagene Formel derartiger Additionsprodukte von primären oder sekundären Aminen, die übrigens soeben von Sudborough und Beard[1]) zurückgezogen wird. Als einzige Basis für die Erklärung der Eigenschaften und der Isomerien von Nitranilinen kann die Erweiterung der üblichen Strukturformel zu der Nebenvalenzformel $C_6H_4 < \begin{matrix} NR_2 \\ NO_2 \end{matrix}$ dienen, die aber zur Erklärung der Isomerien noch weiter aufgelöst werden muß. Hiernach wird durch Verbindung der ungesättigten Nitro- und Amidogruppen, wahrscheinlich unter Mitwirkung der Benzol-Bindungen, die Körperfarbe und die selektive Absorption, also der wahre Chromophor, erzeugt.

Tafel I.



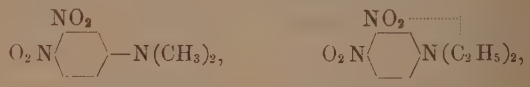
Man kann nun zunächst nachweisen, daß dieser charakteristische Chromophor, wenigstens in vielen Fällen, nur aus einer einzigen Nitrogruppe und einer einzigen Amidogruppe hervorgeht, nämlich dadurch, daß, wie Taf. I zeigt, die aus 1.3.5-Trinitrobenzol hervorgehenden Nitraniline $(NO_2)_2C_6H_3.NH_2$ und $NO_2.C_6H_3(NH_2)_2$ sich zwar durch ihr breites, selektives, »chinoides« Band sehr wesentlich von dem nur kontinuierlich absorbierenden Trinitrokörper, aber von einander optisch nur ganz unwesentlich unterscheiden; dies bedeutet also, daß beide Stoffe denselben, aus je einer Nitro- und Aminogruppe

[1]) Journ. Chem. Soc. **97**, 773 [1910].

gebildeten chinoiden Chromophor enthalten, gemäß den Formeln $NO_2.C_6H_3<\begin{matrix}NH_2\\NO_2\end{matrix}$ und $NH_2.C_6H_3<\begin{matrix}NH_2\\NO_2\end{matrix}$, daß also weder im ersteren die zweite Nitrogruppe ein Chromophor, noch in letzterem die zweite Aminogruppe ein Auxochrom ist.

Über die Art der Bindung zwischen Nitro- und Amidogruppe in isomeren Nitroanilinen läßt sich noch Folgendes sagen:

Da nach obigen Darlegungen gewisse Di- und Trinitraniline, z. B. gelbes Dimethyl- und oranges Diäthyl-3.4-dinitranilin in Lösung nicht die für Homologe normalen, sondern abnorme Molekularrefraktionen besitzen, so sind sie nicht wahre, sondern »Pseudo«-Homologe; ihre Strukturformeln $(NO_2)_2C_6H_3.N(CH_3)_2$ und $(NO_2)_2C_6H_3.N(C_2H_5)_2$ sind also nicht auf dieselbe, sondern auf verschiedene Weise in Nebenvalenzformeln aufzulösen. Da nun von den stellungsisomeren Mononitranilinen, wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt worden ist, die *p*-Derivate zwar die hellste Farbe, aber die größten Molekularrefraktionen besitzen, und da ferner dasselbe für das gelbe 3.4-Dimethyl-dinitranilin im Vergleich zu dem orangen 3.4-Diäthyldinitranilin gilt, so werden die gelben 3.4-Dinitraniline nitrierte *p*-Nitraniline und die orangen Formen nitrierte *m*-Nitraniline sein:

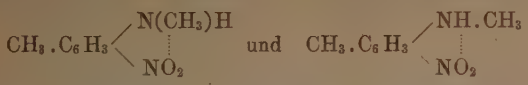


gelb orange

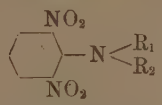
oder mit anderen Worten: Die Farbverschiedenheit wird hier durch stellungsisomere Chromophore hervorgebracht. In den Lösungen (die natürlich allein untersucht werden können) werden natürlich Lösungsgleichgewichte vorhanden sein. So ist also das Gleichgewicht in den helleren Lösungen des Dimethylkörpers mehr auf die Seite des parachinoiden Chromophors, in den dunkleren Lösungen des Diäthylkörpers mehr auf die Seite des metachinoiden Chromophors verschoben.

Außer diesen stellungsisomeren Chromoisomeren (mit anomalen Molekularrefraktionen) muß es aber noch eine andere Art von Chromoisomeren geben, nämlich solche, bei denen Nitro- und Amino-Gruppe in derselben Stellung zwei verschiedenfarbige Chromophore erzeugen. Diese Chromoisomerie muß in den verschiedenfarbigen Mononitranilinen vorliegen, also z. B. in den gelben und orangen Nitro-methyltoluidinen, $O_2N.C_7H_6.NH.CH_3$. Da diese Art von Chromoisomerie bisher nur bei Nitranilinen von asymmetrischer Struktur, $NO_2.Ar.NR'R''$, nicht aber bei den einfachsten Repräsentanten von der Formel $NO_2.Ar.NR_2$ beobachtet worden ist, so wird man den

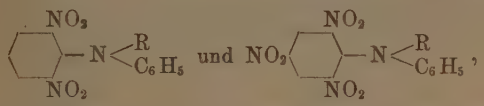
Nitroamido-Chromophor noch weiter aufzulösen haben, so z. B. für die Nitromethyltoluidine, vielleicht im Sinne der Formeln:



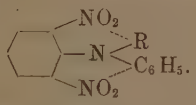
wonach also entweder nur die eine oder nur die andere der beiden verschiedenen Substituenten (also entweder H oder CH_3) mit dem Nitrosauerstoff durch Nebenvalenz verbunden sein würde. Ähnliches wird auch für die chromoisomeren 2.6-Dinitranilinе gelten, da deren symmetrische Struktur stellungsisomere Chromphore ausschließt, und da auch hier Chromoisomerie nur bei Verbindungen vom Typus



beobachtet worden ist. Bei diesen 2.6-Dinitranilinen, sowie bei den 2.4.6-Trinitranilinen, und zwar bisher nur bei den phenylierten Verbindungen, also den Di- und Trinitrodiphenylaminen von der Form



treten außer den gelben und orangen Formen auch noch die am intensivsten farbigen, dunkelroten Formen auf. Dies weist darauf hin, daß dieser stärkst farbige Chromophor wahrscheinlich durch Verbindung der beiden Ammoniak-Substituenten mit den zwei benachbarten Nitrogruppen erzeugt wird[1]), etwa im Sinne der Nebenvalenz-Formel

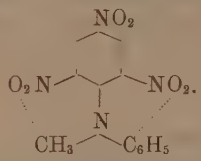


Zu diesen optisch stark verschiedenen Chromoisomeren kommen nun noch die optisch identischen Homochromisomeren. Die prinzipielle optische Verschiedenheit zwischen Chromoisomeren und Homochromisomeren weist auf eine prinzipielle Verschiedenheit ihrer Kon-

---

[1]) Daß derartige dunkelrote Formen auf Di-*o*-dinitraniline beschränkt sind, soll damit natürlich nicht gesagt sein. Im Gegenteil weist die Existenz einiger scharlachroter 2.4-Dinitrodiphenylamine (s. S. 1675) auf die Existenz ähnlicher Chromophore auch bei *o,p*-Dinitranilinen hin. Notwendig erscheint nach dieser Deutung des dunkelroten Chromophors nur die Anwesenheit zweier Nitrogruppen, also dessen Beschränkung auf Polynitraniline und seine Abwesenheit bei Mononitranilinen.

stitution hin. Damit stimmt die Auffassung der Chromoisomeren als Nebenvalenz-Isomere und die der Homochromisomeren als Stereoisomere (nach der vorangehenden Arbeit über Homochromisomerie) überein. Zur Erklärung der homochromisomeren Nitraniline muß dann freilich die Stereochemie der Stickstoffverbindungen dahin erweitert werden, daß aus Amido- und Nitrogruppen unter Umständen zwei optisch identische, aber doch konstitutiv verschiedene und zwar stereoisomere Chromophore erzeugt werden können. So könnte man z. B. für die homochromisomeren, dunkelroten Methylphenylpikramide (s. die vorangehende Arbeit) aus der Nebenvalenz-Formel



Stereoisomere unter der Annahme ableiten, daß die Stickstoffatome zufolge ihrer tetraedrischen Konfiguration mit den (durch Haupt- und Nebenvalenzen) gebundenen Gruppen keine ebenen Ringe erzeugen, sondern zickzackförmige Gebilde, in denen die Stickstoffatome (ähnlich wie die Carboxyle in den ringförmigen Polymethylen-carbonsäuren) zu einander entweder in Syn- oder in Antistellung stehen können.

Diese verwickelten Verhältnisse sollen durch genauere Untersuchungen aufgeklärt werden; bis dahin muß man sich begnügen mit der Konstatierung der Tatsache: Es gibt viel mehr Nitranilin-Isomerien, als unsere Theorie erklären kann.

Experimentelles

(nach Versuchen von Dr. J. Öchslin und Dr. J. Lister).

1. Chemische Untersuchungen.

A. Mononitraniline.

Von denselben wurden die symmetrischen Derivate $NO_2.C_6H_4.NH_2$ und $NO_2.C_6H_4.N(C_nH_{2n+1})_2$ nie in verschiedenen Formen erhalten. Die Chromoisomerie beschränkt sich hier vorläufig auf die Nitro-*o*-alkyltoluidine

$$(6)\ CH_3.C_6H_3 < \begin{matrix} NH.R\ (1) \\ NO_2\ \ (3) \end{matrix}.$$

Nitro-*o*-methyltoluidin existiert nach Gnehm und Blumer[1]) in einer gelben und einer orangen Form, die sich entsprechend den Angaben dieser Autoren in einander umwandeln lassen, und zwar ohne Gewichtsveränderung. Beide schmelzen bei 107.5° zu einem hellorangen Gemisch, dessen Farbe zwischen der der beiden Formen liegt:

[1]) Ann. d. Chem. **304**, 100 [1898].

$C_8H_{10}N_2O_2$. Ber. N 16.87. Gelbe Form gef. 17.1.
Orange » » 17.1.

Nitro-*o*-äthyltoluidin, von Maccallum[1]) als rot (d. i. wohl orange) beschrieben, konnte bei Wiederholung der Versuche nur in hellgelben Krystallen erhalten werden, die gleich der orangeroten Form bei 81° schmolzen. Aus der Erfolglosigkeit meiner Versuche, die letztere zu erhalten, zeigt sich natürlich nur, daß die beiden Formen sehr leicht unter noch unbekannten Bedingungen in einander übergehen.

$C_9H_{12}N_2O_2$. Ber. N 15.35. Gef. N 15.55.

Auf die Beschreibung der verschiedenen verwandten Nitroaniline von der Form $NO_2.C_6H_4.NR_1R_2$ wurde verzichtet, da sie nicht in zwei Formen erhalten wurden.

Auch das noch nicht beschriebene symmetrische 1-Nitro-3.5-dinitrobenzol, welches aus gewöhnlichem Trinitrotoluol oder 3.5-Dinitranilin durch Reduktion mit Schwefelammonium in wäßriger (nicht in alkoholischer) Lösung erhalten wurde, besteht nur in einer einzigen ziegelroten Form vom Schmp. 139°.

$C_6H_7O_2N_3$. Ber. N 27.45. Gef. N 27.56.

B. Dinitraniline.

3.5-Dinitraniline und besonders 3.5-Dinitrodiphenylamine konnten aus 3.5-Dinitrochlorbenzol nicht analog wie die Isomeren aus 2.4-Dinitrochlorbenzol und Aminbasen erhalten werden; denn ersteres gab z. B. mit Anilin nur ein rotes Additionsprodukt vom Schmp. 75°, das beim Umkrystallisieren in seine Komponenten zerfiel.

a) 2.6-Dinitraniline wurden nicht in Form der schwer zugänglichen (aus 2.6-Dinitrochlorbenzol zu erhaltenden) Benzolderivate, sondern nur als die *p*-Toluolderivate, $CH_3\langle\begin{matrix}NO_2\\ \cdot\\ NO_2\end{matrix}\rangle NR_1R_2$, untersucht, da letztere leicht aus dem entsprechenden *p*-Kresol nach Ullmann und Nadai[2]) (durch Umsetzen des Toluolsulfonsäureesters mit Aminen) gewonnen werden können. Obwohl keines dieser symmetrischen Dinitrotoluidine durch Lösung oder durch Vermittlung des farblosen Hydrochlorids in eine zweite Form von anderer Farbe überging, so ist die Anwesenheit gelber und oranger Chromoisomerer doch durch den Farbwechsel des Phenyl- und *p*-Tolylderivates bei tiefer Temperatur angezeigt. Ebenso sind Repräsentanten der gelben, orangen und dunkelroten Formen auch hier vorhanden, wie am besten aus der folgenden Zusammenstellung nach ihrer Farbe ersichtlich ist, aus der man auch ersieht, daß oft strukturell nah verwandte Formen doch recht verschiedenfarbig sein können. So ist z. B. das Methylphenylderivat gelborange und das isomere *m*-Tolylderivat dunkelrot; ebenso ist das Methyl-*p*-tolylderivat hellorange und das isomere Methyl-*o*-tolylderivat dunkelrot.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **67**, 247 [1895].

[2]) Diese Berichte **41**, 1871 [1908].

1. Gelbe Formen. Dipropylderivat vom Schmp. 80°.

Phenylderivat gelb nur bei — 60°. Ber. N 15.4. Gef. N 15.3.
p-Tolylderivat gelb nur bei — 60°. Ber. N 14.6. Gef. N 14.5.

2. Orange Formen; (hellorange bis ziegelrot): nach Zunahme der Farbintensität geordnet.

1. Dimethylderivat; Schmp. 50°.
2. Methyl-*p*-tolylderivat; Schmp. 146°.
3. Monopropylderivat; Schmp. 55°.
4. Phenylderivat; (bei gew. Temp.) Schmp. 171°.
5. *p*-Tolylderivat; (bei gew. Temp.) Schmp. 161°.
6. Methylphenylderivat; Schmp. 168°.
7. Monäthylderivat; Schmp. 127°.
8. *o*-Tolylderivat; Schmp. 124°.
9. Monomethylderivat; Schmp. 126°.

3. Dunkelrote Formen.

m-Tolylderivat; Schmp. 127°.
Methyl-*o*-tolylderivat; Schmp. 114°.
α-Naphthylderivat; Schmp. 94°.
β-Naphthylderivat; Schmp. 190°.

b) 3.4-Dinitraniline.

Dimethylderivat; aus Dimethylanilin und Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.30; gelbe Nadeln vom Schmp. 175°. Wird auch aus dem farblosen Hydrochlorid nur gelb erhalten.

Diäthylderivat; entsteht aus Diäthylanilin durch ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.52 neben dem isomeren 2 4-Derivat, mit dem es eine durch Wasser zuerst ölig ausfallende Verbindung bildet, die aus Alkohol in orangen Krystallen vom Schmp. 57° erhalten wird. Letztere wird zwar nicht durch Alkohol, wohl aber durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther gespalten, wobei das schwerer lösliche 3.4-Derivat zuerst auskrystallisiert.

Diäthyl-3.4-dinitranilin konnte im Unterschied vom Dimethylderivat in zwei Chromoisomeren erhalten werden.

a) Stabile dunkelorange Form vom Schmp. 95°; entsteht teils primär durch Umkrystallisieren aus den orangen Lösungen, teils sekundär aus der

b) Labilen gelben Form, die aus der konzentrierten Chloroformlösung durch Petroläther gefällt wird, aber sofort filtriert und getrocknet werden muß, da sie sonst in die orange Form übergeht. Bildet sich auch primär aus dem im Äther-Kohlensäure-Gemisch durch Salzsäure entstehenden trocknen farblosen Hydrochlorid, indem letzteres bei gewöhnlicher Temperatur über Kali die Salzsäure langsam aber vollständig wieder verliert. Ist im völlig trocknen Zustande auch bei gewöhnlicher Temperätur beliebig lange haltbar, wird aber bei etwa 90° orange, um dann bei 95° als die stabile orange Form zu schmelzen.

Indifferente Medien lösen beide Formen des Diäthylderivates intensiv orange, enthalten also überwiegend die stabile orange Form; die entsprechenden Lösungen des Dimethylderivates sind viel heller; enthalten also überwiegend die hier im festen Zustand einzig bekannte gelbe Form. Dieser Verschieden-

heit der Farbe entspricht die später zu behandelnde Verschiedenheit der Molekularrefraktionen.

c) 2.4-Dinitraniline.

Die Dialkylderivate wurden sämtlich nur gelb erhalten und bilden auch stets rein gelbe Lösungen. Den bereits bekannten Dimethyl- und Diäthylderivaten wurde das Dipropylderivat vom Schmp. 41° (aus 2.4-Dinitrochlorbenzol und Dipropylamin) hinzugefügt.

Auch die wichtigeren Phenylderivate, die 2.4-Dinitro-diphenylamine wurden analog aus den betreffenden Anilinbasen dargestellt. Nur in einer Form wurden bisher erhalten: *p*-Tolyl-dinitranilin, $(NO_2)_2C_6H_3.NH.C_6H_4.CH_3$ (*p*) vom Schmp. 131° und *m*-Tolyl-dinitranilin vom Schmp. 159°; beide scharlachrot.

Angedeutet sind Chromoisomere beim Methyl-phenyl-dinitranilin, $(NO_2)_2C_6H_3.N(CH_3).C_6H_5$ vom Schmp. 165°; denn die bei gewöhnlicher Temperatur rotorangen Krystalle werden bei —80° rein gelb und über 140° intensiv rot, um freilich bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch wieder orange zu werden. Äthyl-phenyl-dinitranilin vom Schmp. 95° verhält sich fast genau so.

Die zahlreichsten und eigenartigsten Chromoisomeren und Homochromisomeren zeigten sich am

o-Tolyl-2.4-dinitranilin, $(NO_2)_2C_6H_3.NH.C_6H_4.CH_3$ (*o*),

dessen 4 Formen:

Stabiles Gelb	Stabiles Orange
Labiles Gelb	Labiles Orange

mit ihren wichtigsten Eigenschaften und Übergängen als typische Beispiele teils oben in einer Tabelle zusammengestellt, teils in der Arbeit über Homochromisomerie behandelt worden sind. Hinzuzufügen ist Folgendes:

1. Die stabile gelbe Form krystallisiert beim Erkalten heißer, gesättigter Alkohollösungen irgend einer Modifikation, und zwar um so ausschließlicher, je rascher die Abkühlung und damit die Krystallisation erfolgt, während bei langsamem Abkühlen aus verdünnter Lösung vorwiegend die stabile orange oder die labile orange Form erhalten wird. Die stabile gelbe Form bildet dicke, anscheinend monokline Prismen, die sich beliebig lange auch unter der Flüssigkeit halten. Bei etwa 129° werden die Krystalle dunkler und schmelzen bei 128—120° zu einer orangen Flüssigkeit, die beim Erkalten gelborange bleibt, aber stets wieder bei 129° schmilzt. Das stabile Gelb ist die beständigste Form und entsteht daher auch stets beim Erhitzen oder Schmelzen der drei anderen tiefer schmelzenden Formen.

2. Die labile gelbe Form vom Schmp. 120—121° ist dagegen die unbeständigste der vier Formen. Sie wird aus stabilem Gelb am sichersten durch Abkühlen einer konzentrierten Acetonlösung im Äther-Kohlensäure-Gemisch, oder durch deren Fällen mit Petroläther bei mindestens —5° erhalten, wogegen die Acetonlösung von stabilem Orange hierbei ein Gemisch von Gelb und Orange ergibt. Ferner entsteht das labile Gelb, obgleich häufig nicht ganz rein, aus stabilem Gelb durch Übergießen mit kaltem, völlig reinem Acetonitril oder auch beim Abkühlen der Acetonitrillösung auf —75°. Leichter gewinnt man es aus labilem Orange unter ähnlichen Bedingungen;

so z. B. krystallisiert aus der gesättigten Acetonitrillösung des labilen Orange beim Abkühlen im Eis-Kochsalz-Gemisch reines labiles Gelb. Dasselbe muß stets sofort abfiltriert und rasch getrocknet werden, da es sonst in stabiles Gelb übergeht. Das labile Gelb schmilzt bei 121°, wird aber dabei gleichfalls in stabiles Gelb verwandelt, da es nach dem Erstarren wie dieses bei 129° schmilzt. Auch von allen Lösungsmitteln wird es bei gewöhnlicher Temperatur sofort in stabiles Gelb verwandelt, ist aber ganz trocken beliebig lange haltbar.

3. Die stabile orange Form krystallisiert beim langsamen Abkühlen einer ziemlich verdünnten alkoholischen Lösung, die zweckmäßig in einem ganz gefüllten und oben geschlossenen Kolben in ein warmes Wasserbad gestellt, mit einigen orangen Kryställchen geimpft und sodann langsam erkalten gelassen wird. Sie scheidet sich in dünnen, rotorangen Nadeln ab, die sehr verschieden von den dicken, monoklinen Prismen des bisweilen beigemischten stabilen Gelb sind. Der ursprüngliche Schmelzpunkt von 121° steigt beim Wiederschmelzen bis auf 128°, zeigt also die Umwandlung in stabiles Gelb an.

4. Die labile orange Form erhält man erstens durch langsame Krystallisation aus heißer, alkoholischer Lösung neben stabilem Gelb; ferner auch, und zwar sicherer, durch Zusatz von wenig Wasser zu einer Eisessig- oder Methylalkohollösung des stabilen Gelb bei Zimmertemperatur. Durch viel Wasser ergeben die Lösungen meistens das stabile Gelb. Vom stabilen Orange, das bei 121° schmilzt, läßt es sich scharf dadurch unterscheiden, daß es, ohne zu schmelzen, schon bei 110° in das stabile Gelb übergeht. Auch das Verhalten der beiden orangen Formen gegen Lösungsmittel ist völlig verschieden, wie sogleich erwähnt werden wird.

Die vier Modifikationen unterscheiden sich nicht durch einen Gehalt an Krystallflüssigkeit, da sie sich ohne Gewichtsveränderung glatt in einander umwandeln lassen. Im geschmolzenen Zustand stellt sich ein Gleichgewicht von Gelb und Orange, aber nur langsam ein. Erhitzt man stabiles Gelb und stabiles Orange mehrere Stunden auf 130—140° und impft dann die auf etwa 118° unterkühlte Schmelze mit gelben oder orangen Kryställchen, so geht sie dadurch nicht, wie es für die gelbe und die farblose Form des *m*-Nitro-*p*-acettoluids bekannt ist und bestätigt wurde, in die entsprechende Form über. Ferner bleiben die aus dem stabilen Orange hervorgegangenen Schmelzflüsse oft tagelang bei gewöhnlicher Temperatur in plastischem Zustande, während die aus stabilem Gelb meist sehr schnell krystallisieren.

Die Lösungen aller vier Formen sind orange und, wie in der vorangehenden Arbeit nachgewiesen, sämtlich optisch identisch; sie sind entweder Lösungen des stabilen oder solche des labilen Orange, so daß sich also die gelben Formen schon durch den Lösungsvorgang (fast?) total isomerisieren.

Lösungen des stabilen Orange werden nur aus dem festen stabilen Orange erzeugt; Lösungen des labilen Orange entstehen aber nicht nur aus dem festen labilen Orange, sondern auch den beiden gelben Formen; und zwar aus dem stabilen Gelb sicher direkt, dagegen aus dem labilen Gelb vielleicht nur indirekt, da dieses sich bekanntlich äußerst leicht in stabiles Gelb umwandelt.

Diese beiden optisch identischen Lösungen erweisen sich dadurch als Lösungen des stabilen bezw. labilen Orange, weil bei rascher Ausfällung durch

möglichst indifferente Fällungsmittel wie Ligroin primär entweder nur das stabile oder nur das labile Orange entsteht. Allein je nach dem Lösungs- bezw. Fällungsmittel werden, zweifellos infolge der großen Umlagerungsfähigkeit der verschiedenen festen Modifikationen unter Mitwirkung der flüssigen Phase, sekundär bisweilen auch andere Formen ausgefällt, die manchmal tatsächlich als Umlagerungsprodukte nachgewiesen werden können.

Dies zeigen die folgenden Beobachtungen:

	α) Labiles Orange	β) Stabiles Orange
Gefällt	In Eisessiglösung	
durch wenig Wasser	labiles Orange	stabiles Orange
» viel »	stabiles Gelb	» »
» Abkühlen	» »	» »
» Verdunsten (i. Exsiccator)	» »	» » + wenig stabil. Gelb
	In Chloroformlösung	
durch wenig Petroläther	labiles Orange (rasch in stabiles Gelb)	stabiles Orange
» viel »	fast sofort stabiles Gelb	» »
im Exsiccator	stabiles Gelb	» »
	In Benzollösung	
durch Petroläther oder	viel labiles Orange	viel stabiles Orange
im Exsiccator	wenig stabiles Gelb	wenig stabiles Gelb
	In Pyridinlösung	
durch Petroläther oder Wasser	viel labiles Orange	viel stabiles Orange
im Exsiccator	wenig stabiles Gelb	wenig stabiles Orange
	In Äthylalkohollösung	
durch wenig Wasser	viel labiles Orange wenig stabiles Gelb	stabiles Orange
» viel »	wenig labiles Orange viel stabiles Gelb	viel stabiles Orange wenig stabiles Gelb
	In Äther und Äthylacetatlösung	
Im Exsiccator	stabiles Gelb (manchmal etwas labiles Orange)	stabiles Orange
	In Acetonlösung	
Im Exsiccator	stabiles Gelb + labiles Orange	stabiles Orange
durch Wasser	stabiles Gelb + labiles Gelb	» »
» Abkühlen auf —75°	labiles Gelb	labiles Gelb
	In reiner Acetonitrillösung	
Im Exsiccator	stabiles Gelb + wenig labiles Gelb	stabiles Orange (+ labiles Gelb?)
Abkühlen auf —75°	labiles Gelb	labiles Gelb (+ etwas stabiles Orange)

Wie man sieht, geben alle Lösungen des labilen Orange bei gewöhnlicher Temperatur primär labiles Orange und anscheinend auch stabiles Gelb; da aber das labile Orange sich sehr leicht unter denselben oder ähnlichen Bedingungen in stabiles Gelb umwandelt, ist letzteres auch da, wo es direkt zu entstehen scheint, doch sekundär aus labilem Orange erzeugt. Ebenso geben alle Lösungen des stabilen Orange unter denselben Bedingungen primär wieder festes, stabiles Orange; das hier noch seltener auftretende stabile Gelb ist ebenfalls als sekundäres Umwandlungsprodukt zu betrachten.

Nur Aceton- und Acetonitrillösungen geben bei sehr tiefer Temperatur das labile Gelb, das unbeständigste der vier Isomeren, und Alkohollösungen des labilen Orange (was oben nicht angeführt ist) bei sehr langsamer Krystallisation neben labilem Orange auch stabiles Orange — letzteres zweifellos auch als sekundäres Umlagerungsprodukt.

Die hier auftretenden Erscheinungen zeigen übrigens, daß in Lösungen durchaus nicht, entsprechend der allgemeinen Annahme, alle aus ihr abscheidbaren Formen (wenn auch zum Teil nur in minimaler Menge) vorhanden sein müssen, sondern daß auch scheinbar direkt ausgeschiedene Formen, wenn sie nur im festen Zustand stabiler sind, aus einer primär abgeschiedenen Form sekundär durch Umlagerung hervorgehen können, also in der Lösung nicht unbedingt enthalten zu sein brauchen.

C. Trinitraniline (Pikramide).

Monomethyl-pikramid vom Schmp. 111° und Monoäthyl-pikramid vom Schmp. 83° konnten nur in gelben Formen erhalten werden, die sich aber an der Luft nicht, wie Romburgh[1]) angibt, braun färben.

Dimethyl-pikramid ist ebenfalls gelb, kann aber wenigstens aus dem bei —70° durch Chlorwasserstoff gebildeten farblosen Hydrochlorid durch Stehen bei gewöhnlicher Temperatur auch in einer orangen, freilich sehr labilen Form erhalten werden. Seine Lösungen sind auch in konzentriertem Zustande rein gelb.

Diäthyl-pikramid ist dagegen bisher nur orange erhalten worden und bildet auch ebensolche Lösungen.

Äthyl-isopropyl-pikramid ist gelb und orange bekannt[2]).

Phenylpikramid vom Schmp. 178° war nur rotorange zu erhalten.

Diphenylpikramid konnte aus Pikrylchlorid und Diphenylamin nicht gewonnen werden; es entstand hierbei ein oranges Additionsprodukt vom Schmp. 62°, das zwar aus den meisten Medien unverändert auskrystallisierte, aber in Chloroformlösung durch Petroläther in auskrystallisierendes Pikrylchlorid und gelöst bleibendes Diphenylamin gespalten wurde.

Äthyl-phenyl-pikramid nur in dunkelroten Krystallen vom Schmp. 108°.

o-Tolyl-pikramid; nur in orangen Krystallen vom Schmp. 163°; wird aber im Äther-Kohlensäure-Gemisch gelb und bei gewöhnlicher Temperatur wieder orange.

---

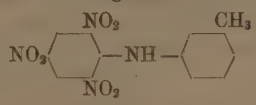
[1]) Rec. trav. chim. **2**, 117.

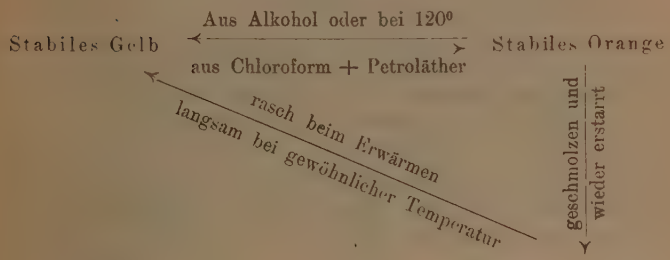
[2]) Mulder, Rec. trav. chim. **25**, 108.

m-Tolyl-pikramid, $(NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4.CH_3$ (m) besteht dagegen in drei Formen, welche den Formen des *o*-Tolyl-2.4-dinitranilins ähnlich sind; nur fehlt hier das labile Gelb.

Das stabile Gelb erhält man stets, wenn man eine nicht allzu konzentrierte Chloroformlösung einer der drei Formen durch Petroläther fällt. Bei etwa 120° wird es orange und ist dann nach dem Erkalten als stabiles Orange vorhanden, das auch, neben etwas Gelb, beim langsamen Verdunsten alkoholischer und chloroformischer Lösungen krystallisiert. Heiße Lösungen erzeugen aus stabilem Orange und Gelb Mischungen beider Formen. Beide schmelzen bei 130° zu einer dunkelroten Flüssigkeit, die nach dem Erkalten das labile Orange darstellt. Denn die erstarrte Schmelze wind schon bei 75° wieder flüssig, um sich alsdann rasch (langsam bei gewöhnlicher Temperatur) in das stabile Gelb zu verwandeln. Durch Lösungsmittel liefert es ein Gemisch der beiden stabilen Formen.

Diese Übergänge lassen sich folgendermaßen darstellen:





$C_{13}H_{10}N_4O_7$. Ber. N 17.6 %.
aus stabilem Gelb gef. » 17.6 %; aus stabilem Orange 17.7 %

Die durch die dunkelrote Farbe des geschmolzenen stabilen Orange bereits hier angedeutete dunkelrote Form wird stabil beim isomeren

p-Tolyl-pikramid. Ist zwar bisher nur als orange beschrieben, aber schon bei seiner Synthese aus Pikrylchlorid und *p*-Toluidin aus alkoholischer Lösung bisweilen als Gemisch von orangen und dunkelroten Krystallen zu erhalten. Seine Lösungen in allen Medien sind orange.

Die orange Form erhält man fast ausschließlich beim raschen Auskrystallisieren aus heißen, konzentrierten, alkoholischen Lösungen und ganz ausschließlich (also auch aus der roten Form) beim Umkrystallisieren aus Chloroform, Perchlormethan, Benzol und Aceton.

Die rote Form wird überwiegend bei langsamer Ausscheidung aus verdünnt-alkoholischen Lösungen und ausschließlich aus Pyridin erhalten. Durch

Äther, Methylalkohol und Äthylacetat wird sie zum Teil in die orange Form verwandelt, die aus diesen drei Medien völlig unverändert krystallisiert. Eisessig und Essigsäureanhydrid regenerieren beim Eindunsten im Vakuum beide Formen fast unverändert. Dagegen ergeben Eisessiglösungen beider Formen durch Fällung mit wenig Wasser das rote, mit viel Wasser das orange Isomere. Aus Acetonitrillösungen erhält man beim Verdunsten scharf gesonderte rote und orange Krystalle.

Beide Formen halten sich trocken beliebig lange und schmelzen beide bei 164° zu einem Lösungsgleichgewicht, da die Schmelze nach dem Erstarren Orange und Rot enthält und nicht durch Impfen mit einer der beiden Formen in das zugehörige Chromoisomere verwandelt wird.

Nur in einer Form wurden erhalten:

Methyl-*o*-tolylpikramid, rotorange Prismen, Schmp. 164.5°.
Methyl-*p*-tolylpikramid, dunkelrote Prismen, Schmp. 144—145°.
Äthyl-*p*-tolylpikramid, kupferrote Blättchen, Schmp. 132°.
p-Bromphenyl-pikramid, orange Prismen, Schmp. 180°.
α-Naphthyl-pikramid, dunkelrote Prismen, Schmp. 198°,
β-Naphthyl-pikramid existiert dagegen nach E. Bamberger[1]) in zwei Formen, einer dunkelroten und einer orangegelben, die beide bei 233° schmelzen.

Molekulargewichts-Bestimmungen

der verschiedenen Nitraniline in verschiedenen Medien, und zwar von gelben, orangen und dunkelroten Lösungen zeigten, daß stets monomolekulare Formen vorhanden waren. Hervorzuheben ist, daß dies auch für die orange Chloroformlösung und die dunkelrote Alkohollösung des Methyl-*p*-tolylpikramids gilt, da erstere nachweislich die orange, letztere die dunkelrote Form enthält.

	M.-G. gef.	ber.
p-Nitranilin in Benzol (gelbstichig)	136	138
o-Nitranilin in Hexan (gelblich)	137 142	138
» » Alkohol (tief gelb)	138 144	138
Dimethyl-3.4-dinitranilin in $CHCl_3$ (gelb)	218 224	211
Diäthyl-3.4-dinitranilin in $CHCl_3$ (orange)	245 250	239
Dimethyl-2.4.6-trinitranilin in C_6H_6 (gelb)	247 254	257
Diäthyl-2.4.6-trinitralinin in C_6H_6 (rotorange)	271 279	284
Phenyl-2.4.6-trinitranilin in $CHCl_3$ (orange)	330 310	304
p-Tolyl-2.4.6-trinitranilin in $CHCl_3$ (orange)	306 311	318
» » » in C_2H_6O (dunkelrot)	334 —	318
Methyl-*p*-tolyl-trinitranilin in $CHCl_3$ (dunkelrot)	345 353	332

2. Optische Untersuchungen.

a) Molekularrefraktionen

wurden in verschiedenen Medien mit Pulfrichs Refraktometer bei 20° ausgeführt und nach Biot-Arago berechnet.

[1]) Diese Berichte **33**, 107 [1900].

In den folgenden, abgekürzt wiedergegebenen Messungen und Berechnungen bedeutet p den Prozentgehalt der Lösung, d die Dichte bei 20°, N_D den Brechungsexponenten und $(M.-R.)_D$ die Mol.-Refraktion für Natriumlicht, Δ die gefundenen und $\Delta_{ber.}$ die nach Brühl berechneten Zuwachse der Mol.-Refraktionen in homologen Reihen, also je 4.6 Einheiten für den Zuwachs von CH_2 und 9.2 Einheiten für $2\,CH_2$.

Gelbe Dialkyl-2.4-dinitraniline in gelben Chloroformlösungen.

	p	$d_{(20°)}$	N_D	$(M.-R.)_D$	Δ	Δ ber.
Dimethylderivat	4.6422	1.4959	0.29447	62.2	9.5	9.2
Diäthylderivat	4.0526	1.4870	0.29981	71.7	9.4	9.2
Dipropylderivat	3.5474	1.4808	0.30361	81.1		

Diese gelben Lösungen enthalten also zufolge ihrer normalen Molrefraktionen konstitutiv identische Nitraniline mit ein und demselben Chromophor.

Gelbe und orange 3.4-Dinitraniline und 2.4.6-Trinitraniline.

In Pyridin	p	$d_{(20°)}$	N_D	$(M.-R.)_D$	Mittel	Δ	Δ ber.
Dimethyl-3.4-dinitranilin, gelb	3.5212 3.5020	0.9693 0.9692	0.2908 0.2918	61.6 61.4	61.5	7.8	9.2
Diäthyl-3.4-dinitranilin, orange	3.9972 4.0127	0.9699 0.9700	0.2907 0.2896	69.5 69.2	69.3		
In Benzol Dimethylpikramid, gelb	4.376 5.701	0.7979 0.9035	0.2460 0.2468	63.0 63.2	61.1	8.1	9.2
Diäthylpikramid orange	4.266 4.253	0.7954 0.7953	0.2503 0.2509	71.1 71.3	71.2		

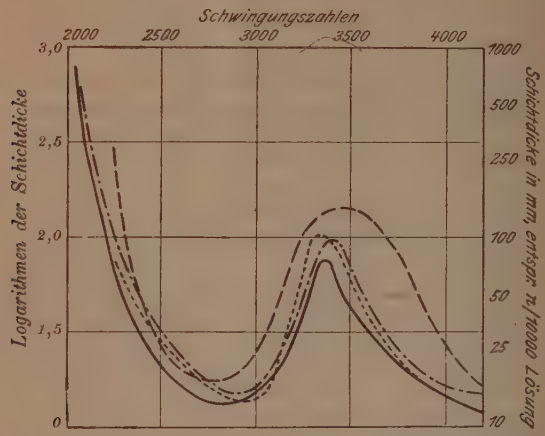
Die beiden orangen Lösungen weisen also im Vergleich mit den beiden gelben Lösungen abnorme Mol-Refraktionen auf. Gelbe und orange Formen enthalten daher entsprechend ihrer verschiedenen Farbe konstitutiv verschiedene (*p*-, *m*- und *o*-chinoide) Chromophore.

b) Absorptionsspektren von Nitranilinen.

Von den zahlreichen photographischen Aufnahmen von Nitranilinlösungen nach Baly und Desch mit einem Quarz-Spektrographen seien nur die zum Nachweis der in Lösung vorhandenen Formen (bezw.

Gleichgewichte) wichtigsten Absorptionskurven angeführt. Tafel II zeigt zunächst in der Vollkurve die völlige Identität aller Lösungen der vier in festem Zustande verschiedenen *o*-Tolyl-2.4-dinitraniline und

Tafel II.

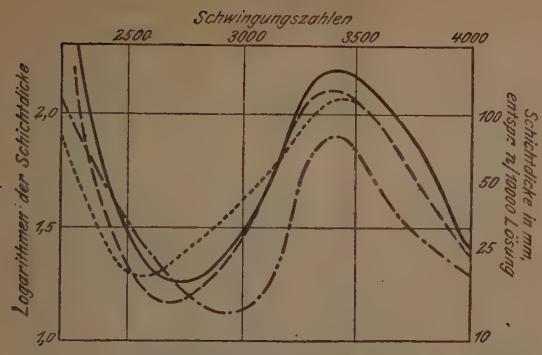


——— *o*- und *m*-Tolyl-2.4-dinitraniline in Alkohol und Chloroform
--------- *p*-Tolyl-2.4-dinitranilin in Alkohol
—·—·— Phenyl-2.4-dinitranilin » »
— — — — Dimethyl-2.4-dinitranilin in Alkohol

bestätigt somit, daß deren Lösungen dann, wenn sie chemisch verschieden sind, Homochromisomere enthalten. Denn da diese Lösungen, wie oben gezeigt wurde, entweder nur stabiles Orange oder nur labiles Orange enthalten, so bedeutet die Identität der Absorptionskurven in bester Übereinstimmung mit der Identität der Molekularextinktionen (s. die vorangehende Arbeit), daß die beiden orangen Formen tatsächlich Homochromisomere sind. Man erkennt ferner, daß Strukturisomere (vergl. *o*- und *m*-Tolyldinitraniline) optisch identisch oder doch (vergl. das isomere *p*-Tolylderivat) äußerst ähnlich sein können, und daß dasselbe auch für Homologe gelten kann (vergl. Phenyl- und Tolyldinitranilin). Auch beim Vergleich von Dimethyldinitranilin mit Phenyldinitranilin zeigt sich fast nur die zu erwartende auxochrome Wirkung des Phenyls.

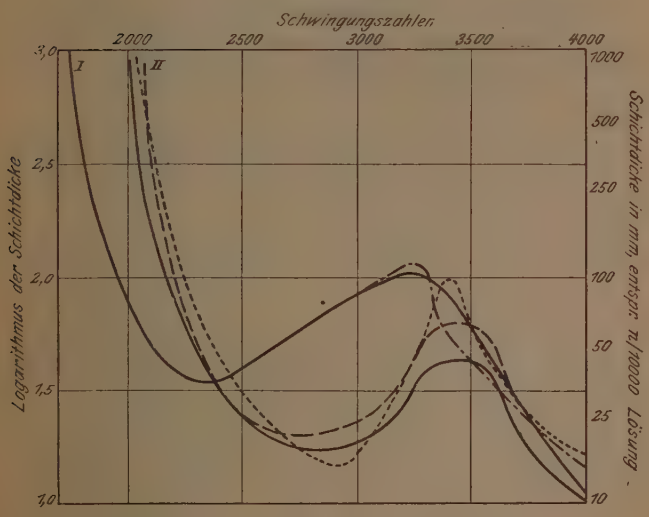
Derartige optische Ähnlichkeiten zeigen sich aber keineswegs bei allen Lösungen homologer Nitraniline. Denn die Lösungen des gelben Diäthyl-2.4-dinitranilins sind zwar nach Tafel III denen des gleichfalls gelben Dimethyl-2.4-dinitranilins so ähnlich, daß in ihnen wahre Homologe (oder richtiger Lösungsgleichgewichte von gleicher Lage) vorhanden sind; aber um so sicherer zeigt auch die erhebliche optische

Tafel III.



——— Dimethyl-2.4-dinitranilin (gelb) in Alkohol
— — — Diäthyl- » » » » »
—·—·— Dimethyl-3.4-dinitranilin » » »
--------- Diäthyl- » » (orange) in Alkohol

Tafel IV.



I. ——— α- und β-Methylphenylpikramid
—·—·— Methyl-*p*-tolylpikramid
II. ——— » -*o*- »
— — — Phenylpikramid (2.4.6-Trinitrodiphenylamin)
--------- Phenyl-2.4-dinitranilin (2.4-Trinitrodiphenylamin) in Alkohol

Verschiedenheit der Lösung des orangen Diäthyl-3.4-dinitranilins von der des gelben Dimethyl-3.4-dinitranilins an, daß die im festen Zustande durch Farbverschiedenheit zum Ausdruck kommende (durch Nebenvalenz-Isomerie zu erklärende chemische Verschiedenheit dieser Pseudo-Homologen auch in Lösung bestehen bleibt — in bester Übereinstimmung mit der oben nachgewiesenen Abnormität ihrer Molekularrefraktionen.

Tafel IV zeigt Ähnliches für die phenylierten Pikramide (2.4.6-Trinitrodiphenylamine), da deren Lösungen sich auch in zwei Gruppen scheiden. Zu der ersten gehören die beiden dunkelroten, homochromisomeren Methylphenylpikramide und das damit optisch fast identische Methyl-*p*-tolylpikramid; zu der zweiten Gruppe gehören das isomere Methyl-*o*-tolylpikramid und das einfache Phenylpikramid, deren Lösungen orange sind. Die Phenylpikramid-Kurve zeigt zugleich durch ihre Ähnlichkeit mit der nochmals angeführten Kurve des um eine Nitrogruppe ärmeren Phenyl-2.4-dinitranilins, wie gering der optische Einfluß einer nicht zum Chromophor gehörenden Nitrogruppe ist.

Zusammenfassung.

1. Nitraniline können, wie Nitrophenol-Salze in gelben, orangen und dunkelroten Formen auftreten. Auch ein und dasselbe Nitranilin kann bisweilen in derart verschiedenfarbigen Modifikationen, außerdem aber auch in gleichfarbigen, optisch identischen Modifikationen von verschiedenen Schmelzpunkten existieren.

2. Alle diese teils farbverschiedenen, teils farbidentischen Formen sind in Lösung monomolekular, also wirkliche Isomere. Neben den farbverschiedenen chromoisomeren Nitranilinen existieren also farbidentische oder homochromisomere Nitraniline.

3. Alle diese Isomeren sind chemisch bisher nicht zu unterscheiden, physikalisch einander sehr ähnlich und meist sehr leicht in einander überzuführen.

4. In ein und demselben Lösungsmittel besitzen isomere Nitraniline dieselben Absorptionsspektra, dieselben Molekularrefraktionen und dieselben Molekularextinktionen, sind also optisch identisch, und zwar auch dann, wenn in den betreffenden Lösungen verschiedene Isomere enthalten sind. Das bedeutet: in demselben Medium können nie chromoisomere, sondern nur homochromisomere Nitraniline oder Isomerie-Gleichgewichte von völlig gleicher Lage bestehen.

5. Alle, also auch die isomeren Nitraniline entsprechen den üblichen Strukturformeln, die aber zu Nebenvalenz-Formeln umzugestalten sind, in denen der chinoide Chromophor wohl unter Mitwirkung der Benzol-Valenzen durch Vereinigung von mindestens einer Nitrogruppe mit einer Aminogruppe erzeugt wird im Sinne der einfachsten Formel $C_6H_4<^{NO_2}_{NR_2}$.

6. Chromoisomere Nitraniline enthalten Chromophore von verschiedener Konstitution, welch letztere allerdings noch nicht sicher ermittelt werden konnte.

In chromoisomeren Mononitranilinen von der Form $NO_2.Ar.NR_1R_2$ ist vielleicht der Nitro-Sauerstoff in verschiedener Weise mit den Amino-Substituenten gebunden. Gelbe und orange Di- und Trinitraniline enthalten dann, wenn ihre Molekularrefraktionen abnorm sind, wahrscheinlich stellungsisomere (*p*-, *m*- oder *o*-chinoide) Chromophore. In den dunkelroten Formen treten vielleicht mehrere Nitrogruppen mit der Aminogruppe zum Chromophor zusammen, während in anderen Fällen auch bei Anwesenheit mehrerer Nitro- oder auch mehrerer Aminogruppen der Chromophor nur aus je einer Nitro- oder Aminogruppe gebildet wird.

7. Homochromisomere Nitraniline enthalten wahrscheinlich Chromophore von gleicher Konstitution (Nebenvalenz-Bindung), aber von verschiedener Konfiguration, sind also wahrscheinlich stereoisomere Stickstoffverbindungen.

257. A. Hantzsch und J. Lister: Über Hexanitro-hydrazobenzol und die Salze aus Trinitro-diphenylaminen.

(Eingegangen am 26. April 1910.)

Das von Grandmougin und Leemann entdeckte Hexanitrohydrazobenzol[1]), das entsprechend der Formel $(NO_2)_3C_6H_2.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3$ als ein »Di-Pikramid« aufgefaßt werden kann, unterscheidet sich vom Pikramid und verwandten Nitranilinen auffallend dadurch, daß diese gelbe Substanz schon in gewissen indifferenten (nicht basischen) Medien tiefrote Lösungen liefert. So löst sich Hexanitrohydrazobenzol gelb in allen ganz indifferenten (sauerstoff- und stickstofffreien Medien), also in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, sowie in deren Halogenderivaten; rot in Wasser (sehr schwer), allen Alkoholen, Glycerin, Phenolen, Aceton, Acetophenon, Essigester, Acetessigester, Acetonitril usw.; endlich purpurrot in basischen Flüssigkeiten wie Pyridin, Piperidin — und zwar mit derselben Farbe wie in Alkalien. Letztere Lösungen enthalten die auch isolierten dunkelroten Monometallsalze oder blauroten Dimetallsalze, welche natürlich den Salzen aus Phenylpikramiden (Trinitrodiphenylaminen) und Aurantia (Hexanitrodiphenylamin) analoge *aci*-Nitrosalze sind.

Hiernach wird bereits wahrscheinlich, daß in den roten Lösungen sauerstoffhaltiger Medien die chinoide *aci*-Nitroform (Nitronsäure) der

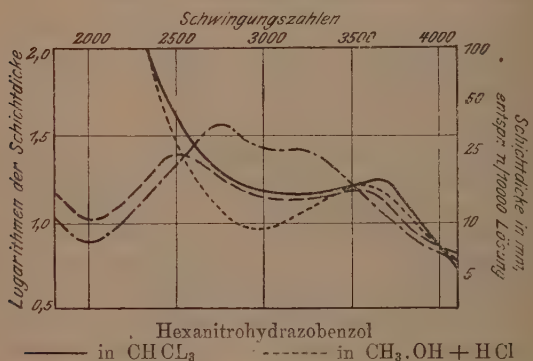
[1]) Diese Berichte **41**, 1295 [1908].

Hexanitrohydrazobenzols vorhanden ist. Diese Lösungen werden auch beim Ansäuern gelb, was auf die Rückverwandlung der Nitronsäure in die Pseudosäure hindeutet.

Das feste *aci*-Hexanitrohydrazobenzol hat sich sogar, wenigstens in Form von Additionsverbindungen mit gewissen Lösungsmitteln, isolieren lassen. So hinterbleibt beim Eindunsten der Methylalkohol- oder Acetonitril-Lösung im Exsiccator neben dem gelben echten Hexanitrohydrazobenzol eine schwarzrote Masse, die zufolge ihrer Eigenschaften den freien *aci*-Nitrokörper, wahrscheinlich in Form eines Alkoholates oder einer Acetonitril-Verbindung, darstellt. Denn obgleich sie sich von dem gelben Nitrokörper nicht trennen ließ, wurde der exsiccatortrockne Rückstand doch beim Erwärmen unter Gewichtsabnahme (Verlust des Alkohols oder Acetonitrils), sowie momentan beim Übergießen mit Säure wieder gelb und war alsdann zufolge des Schmp. 200° glatt in das ursprüngliche Hexanitrohydrazobenzol zurückverwandelt worden.

In diesen Verbindungen ist also der erste Repräsentant eines freien chinoiden *aci*-Nitrokörpers in fester Form stabilisiert.

Tafel I.



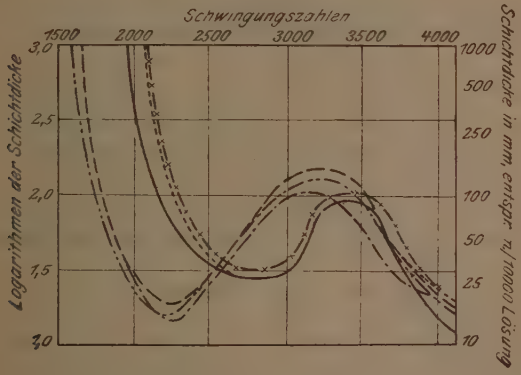
Die optische Untersuchung (s. Tafel I) bestätigt dies vollständig. Die gelben Lösungen, einschließlich der durch Ansäuern von tiefrot in gelb übergegangenen Alkohollösungen, absorbieren allgemein, enthalten also den wahren Nitrokörper; die roten Lösungen absorbieren stark selektiv, enthalten also, wenigstens ganz überwiegend, den chinoiden *aci*-Nitrokörper, da sich deren eigenartiges Spektrum von denen der Salze sehr wenig unterscheidet und nur noch die Anwesenheit geringer Mengen des echten Nitrokörpers anzeigt. Bemerkenswert ist, daß das Hexanitrohydrazobenzol ähnlich dem Hexanitrodiphenylamin,

aber im Unterschied zu den Trinitrodiphenylaminen (Arylpikramiden) keinen chinoiden Chromophor enthält. Dieser Unterschied beruht sicher darauf, daß die negative Nitrogruppe sich nur mit einer noch positiven Aminogruppe oder Anilidogruppe (in den Pikramiden) zum chinoiden, selektiv absorbierenden Chromophor zu verbinden vermag, aber nicht mehr mit einem Anilinrest, der durch drei Nitrogruppen selbst negativ geworden ist. Das freie Hexanitrohydrazobenzol entspricht also wirklich der nicht durch Nebenvalenzen modifizierten Strukturformel $(NO_2)_3C_6H_2.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3$. Das chinoide *aci*-Hexanitrohydrazobenzol wird natürlich ähnlich wie *aci*-Dinitroäthan, *aci*-Nitroform oder die Salze aus Polynitrobenzolen [1]) nicht nur einfach isomerisiert sein im Sinne der Formel $HO_2N:C_6H_2(NO_2)_2:N.N:C_6H_2(NO_2)_2:NO_2H$, sondern seinen Chromophor mit Hilfe von mindestens noch je einer zweiten Nitrogruppe erzeugen; etwa im Sinne folgender Formel für *aci*- oder *chromo*-Hexanitrohydrazobenzol:

$$\begin{matrix} (H,Me)-O_2N & & & & NO_2-(Me,H) \\ & \diagdown & C_6H_2(NO_2):N.N:C_6H_2(NO_2) & \diagup & \\ \cdots\cdots O_2N & & & & NO_2\cdots\cdots \end{matrix}.$$

Die prinzipielle optische Verschiedenheit des nur allgemein absorbierenden gelborangen Hexanitrohydrazobenzols von seinen selektiv absorbierenden roten *aci*-Nitrolösungen veranlaßte noch einen kurzen Vergleich der Arylpikramide (Trinitrodiphenylamine) mit ihren tiefroten Alkalisalzen bezw. Alkalilösungen. Wie zu erwarten, ist die optische Veränderung nach Tafel II hier keine

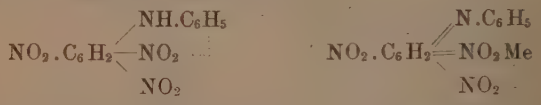
Tafel II.



——— *p*-Tolylpikramid in Alkohol
- - - - - *o*-Tolylpikramid
×—×—× Phenylpikramid
·· — ·· — Dasselbe + *n*-Na O C_2H_5 in Alkohol
— — — » » »
·—·—· » » »

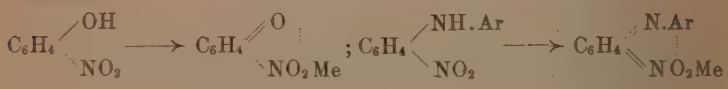
[1]) Diese Berichte **42**, 2119 [1909].

prinzipielle, sondern nur eine graduelle; denn die bereits vorhandene selektive Absorption der Pikramide wird durch die Salzbildung nur intensiver und stärker nach dem Rot hin verschoben. Dies ist natürlich konstitutiv so zu erklären, daß hier nur an Stelle einer bereits vorhandenen chromophoren chinoiden Bindung (zwischen NO_2 und NH.R) eine neue chromophore chinoide Bindung (zwischen *aci*-Nitrogruppe und wahrer Nitrogruppe) entsteht:



freies Pikramid — *aci*-Pikramid-Salz.

Übrigens könnte der Chromophor der tiefroten Alkalisalze aus Nitranilinen auch unter Beteiligung des Aminorestes erzeugt werden. Dies muß sogar für die allerdings sehr unbeständigen, fast nur in Lösung bekannten, tiefroten Alkalisalze aus dem gelben Mononitrodiphenylamin [1]) angenommen werden. Diese Salze werden, ähnlich wie die der Nitrophenole, unter Bildung eines analogen Chromophors entstehen:



258. M. Nierenstein: Über die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Acetyl-tannin und Triacetyl-gallussäure.

(Eingegangen am 25. Mai 1910.)

In der Absicht, die Acetylgruppen im Acetyltannin zu eliminieren und so eventuell zu einer reinen, womöglich inaktiven Digallussäure zu gelangen [2]), ließ ich schon vor längerer Zeit Ammoniak in alkoholischer Lösung auf acetyliertes Tannin einwirken. Die so erhaltenen Reaktionsprodukte waren aber keinesfalls befriedigend, und ich [3]) habe späterhin beim Carbäthoxylieren und Verseifen mit

[1]) O. N. Witt, diese Berichte **11**, 757 [1878].

[2]) Die Wiedergewinnung der Gerbstoffe aus den Acetylderivaten beim Erhitzen in Aceton unter Druck stammt von Hlasiwetz (Wiener Akad. Ber. **55** [II], 7 [1867]). Körner (Deutsche Gerberzeitung **47**, 115 [1904]) und auch Nierenstein (Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden [Abderhalden] II, 997 [1909]), die nach dieser Methode arbeiteten, haben sich gegen diese ausgesprochen.

[3]) Diese Berichte **43**, 628 [1910].

Pyridin, wie schon früher in diesen »Berichten« mitgeteilt, viel bessere Erfahrungen gemacht, so daß ich von dieser Arbeitsmethode absah. Diese Publikation erscheint daher mehr oder weniger als Beitrag zur Mitteilung von Leuchs und Theodorescu[1]) über die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf verschiedene Ester.

1 g Acetyltannin (durch öfteres fraktioniertes Fällen[2]) möglichst vom Acetylleukotannin befreit), in 25 ccm Alkohol gelöst, wurde mit 15 ccm 2-*n*. alkoholischer Ammoniaklösung langsam bei Laboratoriumstemperatur verdunstet. Der Rückstand wurde mit der berechneten Menge $^1/_{10}$-*n*. Schwefelsäure verrieben und durch gelindes Erwärmen in Alkohol gelöst. Bei starkem Einengen der filtrierten alkoholischen Lösung schied sich ein amorphes Pulver aus, das in Alkohol und Aceton löslich, in Benzol und Chloroform dagegen unlöslich war. Es gab mit Eisenchlorid Mischfärbungen, die bei starker Verdünnung einen merklichen Stich ins Grüne hatten. Da es sich, wie weitere Untersuchungen ergaben, um ein Gemisch von Acetylderivaten handelte, so schlugen alle Bemühungen, ein krystallisierendes Produkt zu erhalten, fehl. Öfteres Wiederholen des Versuches führte zu verschiedenartigen Resultaten, was aus den untenstehenden Schmelzpunkten und Acetylwerten dreier Versuchsreihen zu entnehmen ist.

Schmelzpunkt:	194—203°	Acetylwerte:	19.29, 20.4
	174—181°		14.12, 14.71, 14.02
	231—237°		11.71, 12.23, 11 94

Das Ausgangsmaterial schmolz bei 202—204° und hatte einen Acetylwert von 40.62 %.

Erwärmt man das Acetyltannin für einige Zeit (30—40 Minuten) mit alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade, so erhält man u. a. Gallussäure (Schmp. 236—242°) und Gallamid (Schmelzpunkt wasserfrei 251—253°)[3]).

$C_7H_9O_4N$. Ber. C 49.00, H 5.26, N 8.18.
Gef. » 48.76, » 5.41, » 8.11.

Beim Behandeln von Triacetylgallussäure mit der berechneten Menge ammoniakalischer Alkohollösung (3 Mol.) in der Kälte (man verfährt wie beim Acetyltannin) entsteht Diacetyl-gallussäure[4]). Die Säure krystallisiert aus Toluol in kleinen haarigen Nadeln, die

---

[1]) Diese Berichte **43**, 1239 [1910]. [2]) Diese Berichte **40**, 917 [1907].

[3]) Schiff und Pons (diese Berichte **18**, 487 [1885]) geben für Gallamid 243—245° als Schmelzpunkt an.

[4]) Wie schon früher in diesen Berichten **40**, 917 [1907] mitgeteilt, ist die Diacetylgallussäure von Sisley (Bull. soc. chim. **11**, 565 [1869]) mit Gallussäure verunreinigte Triacetylgallussäure.

bei 174—176° schmelzen, sich mit Eisenchlorid dunkelgrün und mit Cyankalium allmählich rot färben.

$C_7H_4O_5(CO.CH_3)_2$. Acetylzahl Ber. 33.89. Gef. 33.41, 33.72.
$C_{11}H_{10}O_7$. Ber. C 51.96, H 3.93.
Gef. » 52.34, » 4.21.

Welche von den drei Acetylgruppen abgespalten wurde, läßt sich einstweilen nicht feststellen. Da aber Graebe und Martz[1]) bei der Trimethylgallusäure gezeigt haben, daß das in *para*-Stellung befindliche Methyl losgelöst wird, so kann man wenigstens vermuten, daß im vorliegenden Falle das Gleiche stattfindet. Zu einer ähnlichen Ansicht kommt auch Emil Fischer[2]) bei der partiellen Verseifung der Tricarbomethoxy-gallussäure.

Bristol, Chem. Laboratorium der Universität.

259. E. Ebler und R. L. Krause: Über Hydrazi-Zink und eine allgemeine Methode zur Darstellung von Metallhydraziden.

(Eingegangen am 24. April 1910.)

Während vom Ammoniak schon seit längerer Zeit Mono-, Di- und Tri-Metallsubstitutionsprodukte, Metall-Amide, -Imide und -Nitride bekannt sind, und es kürzlich auch dem einen von uns[3]) gelungen ist, reine Metallsubstitutionsprodukte des Hydroxylamins, Metallhydroxylamite, darzustellen, ist von den Metallsubstitutionsprodukten des Diamids bis jetzt noch kein Vertreter beschrieben worden.

Die meisten Metalle wirken bei Luftabschluß auf Diamid oder Hydrazinhydrat gar nicht ein. Die Alkalimetalle und die Erdalkalimetalle reagieren mit dem Hydratwasser des Hydrazinhydrats und bewirken außerdem eine Reduktion des Hydrazins unter Bildung von Ammoniak; ähnlich verhalten sich die Metallhydride.

Durch Einwirkung von Zink auf Hydrazin-hydrat bei Luftzutritt entsteht zwar unter Wasserstoff-Entwicklung ein krystallisierter Körper, der jedoch, wie der eine von uns nachwies[4]), nicht ein dem Zinkhydroxylamit analoges Zinkhydrazid, sondern das mit 2 Molekülen Diamid krystallisierende Zinksalz der Hydrazin-monocarbonsäure, $Zn(O.CO.NH.NH_2)_2, 2N_2H_4$, ist; diese Substanz bildet sich aus Hydrazinhydrat und Zink unter dem Einfluß der Luft-Kohlensäure.

---

[1]) Diese Berichte **36**, 217 [1903]. [2]) Diese Berichte **41**, 2886 [1908].
[3]) E. Ebler und E. Schott, Journ. f. prakt. Chem. [2] **78**, 289 [1908].
[4]) E. Ebler und E. Schott, Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 72 [1909].

Es stehen zwei Wege offen, Zinkhydrazid darzustellen: 1. analog Franklands[1]) Zinkdiamid-Synthese [$Zn(NH_2)_2$ aus Zinkäthyl und wasserfreiem Ammoniak] durch Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Zinkäthyl, und 2. durch Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Franklands Zinkdiamid, $Zn(NH_2)_2$, da bekannt ist, daß Hydrazin aus Ammoniakverbindungen das leichter flüchtige Ammoniak austreibt und insbesondere H. Franzen und O. v. Mayer[2]) gezeigt haben, daß auf ähnliche Weise durch Ersatz von 2 Mol. NH_3 durch 1 Mol. N_2H_4 aus Metallammoniakaten die entsprechenden Metallhydrazinate entstehen.

Bei der Reaktionsfähigkeit, sowohl der Metallalkyle als auch der Metallamide gegen Wasser, war es von vornherein unwahrscheinlich, daß sich die beabsichtigte Synthese mit Hydrazinhydrat ausführen ließe, da vom Hydrazinhydrat anzunehmen ist[3]), und es nach dem Werte der Molekularrefraktion auch sehr wahrscheinlich ist[4]), daß es sich im Dampfzustande bei 100° schon zum größten Teile wie ein molekulares Gemisch von Diamid und Wasser verhält.

Wir konnten auch tatsächlich feststellen, daß die Einwirkung des Hydrazinhydrates auf Metallalkyle im wesentlichen zu denselben Produkten führt, wie die Einwirkung des Wassers auf Metallalkyle, und beschreiben deshalb hier[5]) nur die Versuche mit wasserfreiem Diamid.

1. Zinkäthyl und wasserfreies Hydrazin.

Wir verwendeten verdünnte, absolut-ätherische Lösungen von Zinkäthyl, die in der Weise hergestellt wurden, daß ein die abgewogene Menge reines Zinkäthyl enthaltendes zugeschmolzenes Röhrchen unter Zuhilfenahme einer geeigneten Zange unter der angegebenen Menge Äther zerdrückt wurde. Die das Zinkäthyl enthaltenden Röhrchen in einer indifferenten Atmosphäre, z. B. Kohlensäure oder Stickstoff, zu öffnen, erwies sich als unpraktisch, denn durch nicht zu vermeidende Feuchtigkeit erleidet man große Verluste durch teilweise Zersetzung des Zinkäthyls und erhält außerdem keine klaren, sondern durch ausgeschiedenes Zinkhydroxyd getrübte Lösungen. Da auch konzen-

---

[1]) Frankland, Phil. Mag. [4] **15**, 149 [1858].

[2]) Diese Berichte **39**, 3377 [1906] und Ztschr. f. anorg. Chem. **60**, 247 [1908].

[3]) Scott, Journ. Chem. Soc. **85**, 913 [1904].

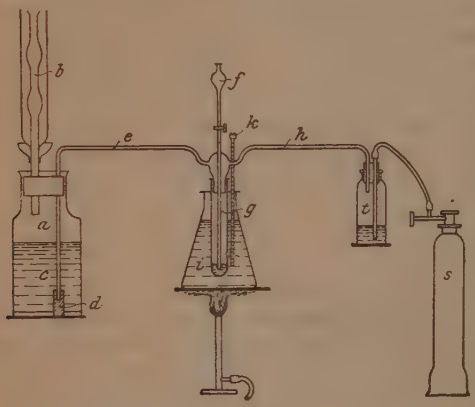
[4]) Bach, Ztschr. f. physik. Chem. **9**, 258 [1892].

[5]) Über die Einzelheiten dieser nicht zu einheitlichen Substanzen führenden Versuche siehe bei R. L. Krause: Über die Einwirkung von Hydrazin, Wasserstoffsuperoxyd und Hydroxylamin auf Zinkäthyl und Magnesiumhalogenalkyle und über die Pseudoradioaktivität des Zinkperoxyds. Inaugural-Dissertation, Heidelberg 1910.

trierte ätherische Lösungen den letzterwähnten Übelstand zeigten, arbeiteten wir mit stark verdünnten Lösungen.

Zur Herstellung des wasserfreien Hydrazins wurden 100 g Hydrazinhydrat mit 200 g Bariumoxyd unter Rückfluß 12 Stunden lang gekocht, über Nacht stehen gelassen und sodann die Flüssigkeit aus der Masse im Vakuum abdestilliert. Im Destillat wurde durch Jodlösung ein Gehalt von 93% N_2H_4 ermittelt. Nun wurde die Entwässerung durch weiteres 12-stündiges Kochen des Destillates mit Bariumoxyd unter Rückfluß vervollständigt. Aus den nunmehr erhaltenen Destillaten wurde das wasserfreie Hydrazin bei 0° ausgefroren und vom flüssig gebliebenen durch Dekantieren getrennt. Titrationen der ausgefrorenen Proben ergaben einen Gehalt von 99.7 % N_2H_4.

Da das Hydrazin in Äther nur sehr wenig löslich ist, ließen wir es in Dampfform auf das Zinkäthyl einwirken und bedienten uns dazu der folgenden Versuchsanordnung:



Die dickwandige Flasche *a*, die zur Vermeidung von allzuheftigem Verdampfen des Äthers und des Zinkäthyls mit einem Rückflußkühler *b* versehen ist, enthält die Zinkäthyllösung *c* und das etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllte Präparatenglas *d* als pneumatischen-Abschluß zur Vermeidung von Verstopfungen für die aus der Röhre *e* einströmenden Hydrazindämpfe. Die Hydrazindämpfe werden aus einer abgewogenen Menge wasserfreiem Hydrazin in dem Gefäß *g*, dessen Temperatur durch das Paraffinbad *i* etwas über dem Siedepunkt des Hydrazins gehalten wird, kontinuierlich entwickelt, indem man das Hydrazin durch den aufgeschliffenen Tropftrichter *f* in dem Maße, wie es verdampft, eintropfen läßt. Ein der Stahlflasche *s* entnommener Strom von trocknem Stickstoff treibt, von Röhre *h* kommend, die Dämpfe durch das Rohr *e* in die Zinkäthyllösung. Vor Beginn des Versuches wird der ganze Apparat mit trocknem Stickstoff gefüllt, sodann erst die frisch bereitete Zinkäthyllösung durch das Kühlerrohr in die Flasche *a* gegossen und nun erst mit dem Verdampfen des Hydrazins unter fortwährendem Durchströmen von trocknem Stickstoff begonnen. Bei Nichteinhaltung dieser Arbeitsweise würde durch Luft sowohl das Zinkäthyl, als auch das siedende Hydrazin zersetzt werden. Zur Vermeidung von Feuchtigkeit schaltet man zweckmäßig zwischen die Stahlflasche *s* und das Verdampfungsgefäß *g* noch eine Trockenvorrichtung *t* ein; es ist auch zweckmäßig, die Temperatur des Paraffinbades durch

ein Thermometer *k* zu kontrollieren, damit allzugroße Überhitzungen des Hydrazins vermieden werden.

Wir ließen in dieser Weise 1 Mol. Hydrazin auf 1 Mol. Zinkäthyl (2.6 g N_2H_4 auf 10 g $Zn(C_2H_5)_2$, gelöst in 250 ccm trocknem Äther) einwirken. Nachdem der Hydrazindampf einige Zeit auf die ätherische Zinkäthyllösung eingewirkt hat, entsteht unter langsamer Abscheidung eines weißen Körpers eine Trübung, die jedoch erst deutlich wird, wenn alles Diamid übergetrieben ist. Unter starker Gasentwicklung (Äthan) schreitet die Bildung des Niederschlages fort. Nach dem Absitzenlassen wird abfiltriert und rasch mit Äther ausgewaschen, bis im Waschäther kein Hydrazin und kein Zinkäthyl mehr nachgewiesen werden kann. Beim Filtrieren raucht die Flüssigkeit stark an der Luft, was wohl nicht vollständig umgesetztem Hydrazin zuzuschreiben ist.

Sowie die entstandene weiße Substanz in anderem als ätherfeuchtem Zustande mit der Luft in Berührung kommt, tritt unter lebhaften Zersetzungserscheinungen und Temperatursteigerung eine spontane, mit Feuererscheinung verbundene Zersetzung ein. Diese Erscheinung beruht nicht etwa auf dem Körper noch anhaftenden oder mit ihm verbundenen Zinkäthyl, denn beim Übergießen mit Wasser findet keine Gasentwicklung statt. Auch zeigt das auf die weiter unten beschriebene Weise aus dem luftbeständigen Zinkamid und wasserfreiem Hydrazin gewonnene Hydrazid dasselbe Verhalten.

Wegen dieser Zersetzlichkeit wurde der Körper stets unter Äther aufbewahrt, und seine Zusammensetzung konnte nur durch Bestimmung des Verhältnisses Zink : Hydrazin ermittelt werden. Zu diesem Zwecke wurde eine beliebige Menge der in Äther aufgeschlämmten Substanz in *n*-Schwefelsäure aufgelöst, der Äther vertrieben und nun das Hydrazin nach Zugabe von Alkalibicarbonat durch Titration mit einer $^1/_{10}$-*n*. Jodlösung mit Stärke als Indicator nach Stollé[1]) bestimmt. Das in der Titrationsflüssigkeit befindliche Zink wurde sodann als Carbonat gefällt und als Zinkoxyd gewogen. Mehrere derartige Bestimmungen hatten folgendes Ergebnis:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Verbrauchte Jodlösung	73.6 ccm	26.75 ccm	147.25 ccm	140.45 ccm	341.45 ccm
Gewogenes Zinkoxyd .	0.2170 g	0.0757 g	0.4078 g	0.3903 g	0.9142 g
Dies entspricht: $Zn:N_2H_4 =$	1 : 0.73	1 : 0.76	1 : 0.79	1 : 0.79	1 : 0.80

Mittel: $Zn : N_2H_4 = 1 : 0.8$.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **66**, 332 [1902].

Titer der Jodlösung bei I u. II: 18.9 ccm der Lösung = 20.0 ccm $^1/_{10}$-n. Lsg.
» » » » III u. IV: 18.6 » » » = 20.0 » » »
» » » » V: 19.1 » » » = 20.0 » » »

Es kommt also in dem Hydrazid auf 1 Mol. Zink etwa 1 Mol. Hydrazin, und dieses Zinkhydrazid hätte danach die Zusammensetzung des Hydrazi-Zinks: $Zn(N_2H_2)$ und für seine Konstitution kämen die beiden Formelbilder

$$Zn\begin{matrix}N.H\\N.H\end{matrix} \quad \text{oder} \quad Zn{:}N.NH_2$$

in Betracht. Daß etwas weniger Hydrazin im Verhältnis zu Zink gefunden wurde, als diesen Formeln entspricht, ist bei der Zersetzlichkeit der Substanz nicht erstaunlich; denn jede Spur Feuchtigkeit wirkt durch Ausscheidung von Zinkhydroxyd erhöhend auf die Zinkwerte und erniedrigend auf die Hydrazinwerte.

2. Zinkdiamid und wasserfreies Hydrazin.

Zinkdiamid, $Zn(NH_2)_2$, wurde nach Frankland[1]) durch Einleiten von trocknem Ammoniak in eine ätherische Zinkäthyllösung (5 g Zinkäthyl in 250 ccm trocknem Äther gelöst) dargestellt. Es wurden 2.5 g Zinkdiamid als weißes, luftbeständiges Pulver erhalten. 1.12 g wasserfreies Hydrazin, in 35 ccm Äther emulgiert, wurden mit 1.75 g Zinkdiamid in 35 ccm Äther verteilt, zusammengegeben; es entwich sofort Ammoniak in Strömen. Nun wurde unter Rückfluß erwärmt, solange die Ammoniak-Entwicklung andauerte. Sodann wurde abfiltriert und mit Äther ausgewaschen, bis im ablaufenden Äther kein Hydrazin mehr nachgewiesen werden konnte, wobei darauf geachtet wurde, daß die Substanz immer ätherfeucht blieb. Eine Probe der Substanz zersetzte sich nach dem Verdampfen des Äthers an der Luft unter denselben Erscheinungen, wie das oben aus Zinkäthyl und Hydrazin dargestellte Zinkhydrazid. Die Substanz wurde deshalb unter Äther aufbewahrt und wie oben das Verhältnis von $Zn{:}N_2H_4$ bestimmt:

	I.	II.
Verbrauchte Jodlösung .	108 ccm	56.5 ccm
Gewogenes Zinkoxyd . .	0.1964 g	0.1048 g
Dies entspricht: $Zn{:}N_2H_4$ =	1 : 1.18	1 : 1.16

Titer der Jodlösung: 19.0 ccm der Lösung = $^1/_{10}$-n. Jodlösung.

Die Analysen zeigen, daß wiederum ein Zinkhydrazid entstanden ist, das wohl mit dem aus Zinkäthyl dargestellten Hydrazid identisch

[1]) Phil. Mag. [4] **15**, 149 [1858].

sein dürfte. Es ist etwas mehr Hydrazin darin, als einem Hydrazid von der Formel $Zn(N_2H_2)$ entspricht. Jedoch sind dafür zwei Gründe anzuführen: zunächst die Schwerlöslichkeit des wasserfreien Hydrazins in Äther, die ein vollkommenes Auswaschen des überschüssigen Hydrazins erschwert, und dann die Möglichkeit, daß die Reaktion zum kleinen Teile auch im Sinne der Gleichung:

$$Zn(NH_2)_2 + 2N_2H_4 = Zn(NH.NH_2)_2 + 2NH_3$$

verlaufen sein kann, also in geringer Menge ein Dihydrazid des Zinks entstanden ist, dessen Beimischung die Hydrazinwerte etwas heraufdrückt.

Ammoniak ist in keinem der beschriebenen Produkte enthalten; denn nach dem Zersetzen des Hydrazins mit kalter, natronalkalischer Quecksilberoxyd-Emulsion konnte kein Ammoniak nachgewiesen werden.

Da fast von allen Metallen die Amide bekannt und verhältnismäßig leicht zugänglich sind, bietet die zuletzt beschriebene Darstellungsweise des Zinkhydrazids eine allgemeine Methode zur Darstellung von Metallhydraziden. Wir haben uns bei einer Anzahl von Metallamiden davon überzeugt, daß sie mit wasserfreiem Diamid in analoger Weise reagieren, wie das Zinkdiamid und dabei auch Produkte entstehen, die ähnlich wie das Zinkhydrazid sich an der Luft von selbst entzünden.

Diese Metallhydrazide verdienen ein besonderes Interesse, weil man von ihnen ausgehend durch gelinde Oxydation zu den Diazometallen gelangen könnte, die eine von den Metall-Nitriden und Metall-Aziden verschiedene Gruppen von Stickstoffmetallen darstellen.

Diese Versuche werden fortgesetzt.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

---

260. Charles Marschalk: Zur Konstitutionsbestimmung der Cumaran-ketone.

(Eingegangen am 9. Mai 1910.)

In der Absicht, auf synthetischem Wege zu Verbindungen zu gelangen, welche ähnlich konstituiert sind wie das Catechin, studierte ich vor 2 Jahren in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Kostanecki und Hrn. Dr. V. Lampe[1]) die Einwirkung von aromatischen Säurechloriden auf das Cumaran.

Wir nahmen an, daß der Säurerest in *para*-Stellung zum Brückensauerstoffatom eintreten würde, was auch sehr plausibel er-

[1]) Diese Berichte **40**, 3660 [1907].

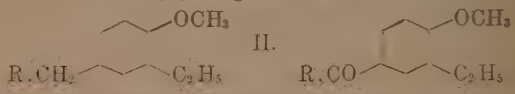
scheint, wenn man das Cumaran als einen cyclischen Phenoläther auffaßt.

Bisher konnten jedoch nur einige Belege dafür erbracht werden, die ich an dieser Stelle kurz erwähnen will:

In der bereits angeführten Arbeit studierten wir auch die Einwirkung von aromatischen Säurechloriden auf das Chroman, das ebenso wie das Cumaran ein cyclischer Phenoläther ist. Wir erhielten in der Tat Verbindungen von ganz ähnlichen Eigenschaften wie die Cumaranketone.

Die *para*-Stellung des Säurerestes in diesen Chromanketonen wurde durch eine Arbeit von Kostanecki und Heller[2]) sehr wahrscheinlich gemacht; es gelang ihnen nämlich, Benzoylchlorid mit Xanthen zu paaren und auf einwandfreiem Wege die *para*-Stellung des Benzoylrestes zum Sauerstoffatom des im Xanthen enthaltenen Chromanringes zu beweisen.

Von den genannten Autoren wurde auch der Versuch gemacht, einen direkten Beweis für die Konstitution der Cumaranketone zu erbringen: Sie wollten zunächst zeigen, daß aromatische Säurereste in dieselbe Stellung in das Cumaran eintreten wie in das *o*-Äthylanisol. Zu diesem Zwecke sollte im Hinblick auf die Mitteilung von Kostanecki und Lampe über die Aufspaltung des sauerstoffhaltigen Ringes im Catechin[3]) die analoge Reaktion bei Leuko-*p*-benzoylcumaran und Leuko-*p*-veratroylcumaran durchgeführt werden, wobei Diphenylmethanderivate von der Formel I zu erwarten waren. Andererseits sollten dieselben Verbindungen aus den entsprechenden *o*-Äthyl-anisolketonen (II) dargestellt werden.



Die Aufspaltung des sauerstoffhaltigen Ringes in den erwähnten Leuko-cumaranketonen geht aber bei weitem nicht so leicht vor sich wie beim Catechintetramethyläther; deswegen mußte der von Kostanecki und J. Heller eingeschlagene Weg verlassen werden.

Es ist mir nun gelungen, in dem kürzlich von mir beschriebenen Benzyl-cumaran[1]) mittels Jodwasserstoffsäure den Furanring aufzuspalten, wodurch die erstrebte Beweisführung ermöglicht wurde.

Die Jodwasserstoffsäure ist in der Cumarangruppe zuerst von Baeyer und Seuffert[1]), später von Störmer und O. Kippe[2]) als spaltendes Agens verwendet worden.

---

[1]) Diese Berichte **41**, 1324 [1908]. [2]) Diese Berichte **40**, 3660 [1907].
[3]) Ch. Marschalk, diese Berichte **42**, 4485 [1909].
[4]) Diese Berichte **34**, 52 [1901]. [5]) Diese Berichte **36**, 3996 [1903].

Die ersteren Forscher zeigten, daß sich das Cumaran durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.7 und darauffolgende Behandlung mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub zu *o*-Äthylphenol aufspalten läßt.

Störmer und O. Kippe übertrugen diese Methode auf das 2-Phenyl-cumaran, erhielten jedoch ein ganz anderes Resultat: als Hauptreaktionsprodukt entstand Phenol neben anderen Verbindungen, die auf ziemlich komplizierte Weise aus dem abgespaltenen Molekülrest gebildet wurden.

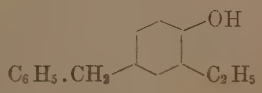
Bei dem von mir untersuchten Benzyl-cumaran verlief die Reaktion ganz analog wie beim Cumaran selbst:

5 g reines Benzylcumaran wurden in einem mit eingeschliffenem Steigrohr versehenen Kölbchen mit 50 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.7 6 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser schied sich ein schweres Öl ab, das nicht erstarrte. Nach dem Ausschütteln mit Äther wurde mit Natriumbisulfit- und Natriumcarbonatlösung gewaschen und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein bräunlich gefärbtes Öl, das in Natronlauge zum größten Teil unlöslich war, und deshalb der Methode von Baeyer und Seuffert gemäß 8 Stunden lang mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub am Rückflußkühler gekocht wurde. Aus der abfiltrierten alkoholisch-salzsauren Lösung fällte ich mit Wasser das ölige Reaktionsprodukt aus und verfuhr im übrigen ganz gleich wie vorhin.

Das so erhaltene farblose Öl löste sich beinahe vollständig in Natronlauge. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung und darauffolgendem Durchleiten von Wasserdämpfen destillierte ein farbloses, nicht erstarrendes Öl, welches ich mit Äther ausschüttelte und der fraktionierten Destillation unterwarf.

Das Öl siedet bei 323° unter 718 mm Druck; mit Eisenchlorid gibt es keine Färbung.

Die Analyse zeigt, daß ein

Benzyl-*o*-äthyl-phenol, 

,

entstanden ist.

0.1686 g Sbst.: 0.5211 g CO_2, 0.1145 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O$. Ber. C 84.90, H 7.55.

Gef. » 84.29, » 7.54.

Dies Phenol läßt sich mit Dimethylsulfat leicht methylieren.

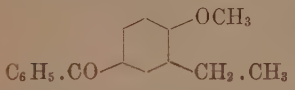
Eine alkoholische Lösung von 2.5 g des Phenols (1 Mol.) 6.3 g Dimethylsulfat (5 Mol.) und eine Lösung von 2.0 g Natriumhydrat in wenig Wasser wurden getrennt zum Sieden erhitzt. Hierauf wurden das Dimethylsulfat und die Natronlauge abwechselnd in kleinen Portionen in die Phenollösung unter kräftigem Schütteln eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion fällte ich den gebildeten Methyläther aus der alkoholisch-alkalischen Lösung mit Wasser und fraktionierte ihn.

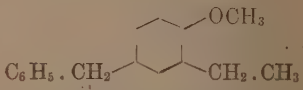
Das farblose Öl siedet von 308—312° unter 720 mm Druck; mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid gibt es eine dunkelorange Färbung, die nach langem Stehen verschwindet. Den Brechungsexponenten bestimmte ich zu $n = 1.566$.

0.1850 g Sbst.: 0.5748 g CO_2, 0.1316 g H_2O.

$C_{16}H_{18}O$. Ber. C 84.95, H 7.96.
Gef. » 84.73, » 7.96.

Um die Konstitution des erhaltenen Benzyl-*o*-äthylanisols zu beweisen, habe ich dieselbe Verbindung aus *o*-Äthyl-anisol aufgebaut. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhielt ich das *p*-Benzoyl-äthyl-anisol (III), welches bei der Reduktion das *p*-Benzyl-äthyl-anisol (IV) ergab.

III. 

IV. 

Das nötige *o*-Äthyl-anisol suchte ich mir auf einem möglichst allgemeinen Wege darzustellen, um eventuell nach derselben Methode Polyoxyäthylbenzole, welche für die Catechingruppe Interesse besitzen, darstellen zu können. Diesen Anforderungen scheint mir die Reduktion von Oxystyrolen resp. ihren Äthern mit Natrium und Alkohol nach Klages und Eppelsheim[1]) zu entsprechen. Für die Gewinnung von Oxy-styrolen sind mehrere Wege vorgezeichnet.

1. Ursprüngliche Methode von W. H. Perkin: Abspaltung von Kohlensäure aus Oxy-zimtsäuren bei der Destillation, oder gleichzeitige Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure aus den entsprechenden Hydrobromzimtsäuren mittels Natriumcarbonatlösung.

2. Verfahren von Klages, Fanto und Eppelsheim: Oxyaldehydäther werden nach Grignard in Methoxy-phenyl-methyl-carbinole und diese in Methoxy-styrole übergeführt.

Ich gebrauchte zur Darstellung des *o*-Äthylphenols das Prinzip des erstgenannten Weges unter Benutzung der kürzlich erschienenen Arbeit von K. Fries und G. Fickewirth[2]) über die Abspaltung von Kohlensäure aus *o*-Cumarsäure unter vermindertem Druck. Die nötige *o*-Cumarsäure stellte ich aus Cumarin nach der Vorschrift von Reychler[3]) dar. Das

[1]) Diese Berichte **36**, 3584 [1903]. [2]) Diese Berichte **41**, 367 [1908].
[3]) Bull. soc. chim. [4] **3**, 552.

durch Destillation von *o*-Cumarsäure unter 15 mm Druck erhaltene *o*-Oxystyrol unterwarf ich der Reduktion mit metallischem Natrium und Alkohol.

In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurden 20 g metallisches Natrium mit einer absolut-alkoholischen Lösung des aus 20 g *o*-Cumarsäure erhaltenen rohen *o*-Oxystyrols übergossen. Ich führte die Reaktion durch Erhitzen auf dem Asbestteller zu Ende und vertrieb hierauf den Alkohol durch Einleiten von Wasserdämpfen. Das gebildete Reaktionsprodukt wurde durch Ansäuern der alkalischen Lösung in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das isolierte Öl, das den charakteristischen Geruch von *o*-Äthyl-phenol hatte, zeigte beim Fraktionieren den Sdp. 198—199° unter 720 mm Druck, was mit der Angabe von Baeyer und Seuffert über das *o*-Äthylphenol übereinstimmt.

p-Benzoyl-*o*-äthyl-anisol (Formel III).

In eine Lösung von 4 g *o*-Äthylanisol und 4.6 g Benzoylchlorid in wenig Schwefelkohlenstoff brachte ich portionsweise 5 g gepulvertes Aluminiumchlorid.

Die Reaktion trat unter starker Salzsäure-Entwicklung ein; hierauf wurde das Gemisch 3 Tage lang sich selbst überlassen. Nach Zerlegung der Aluminiumverbindung mit Eis trieb ich den Schwefelkohlenstoff und unverändertes Ausgangsmaterial mittels Wasserdämpfen ab, während das *p*-Benzoyl-*o*-äthyl-anisol im Destillationskolben zurückblieb.

In Anbetracht der kleinen Substanzmenge und der noch damit vorzunehmenden Umwandlungen sah ich vorläufig von einer Isolierung des Ketons ab.

Das ölige Keton wurde vielmehr direkt mit Natrium und Alkohol in der eben beschriebenen Weise reduziert.

p-Benzyl-*o*-äthyl-anisol, Formel IV.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung schied sich ein farbloses Öl ab, welches mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und sich dadurch vom angewandten Keton unterscheidet.

Das isolierte Öl siedete wie das oben beschriebene Benzyl-*o*-äthylanisol aus Benzyl-cumaran bei 307—311° unter 720 mm Druck und zeigte gegenüber konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid genau dasselbe Verhalten wie letzteres. Auch die Bestimmung des Brechungsexponenten ($n = 1.566$) und die Analyse bestätigten die Identität beider Verbindungen.

0.1599 g Sbst: 0.4954 g CO_2, 0.1130 g H_2O.

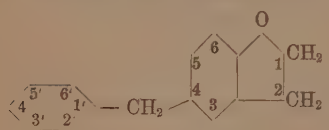
$C_{16}H_{18}O$. Ber. C 84.95, H 7.96.
Gef. » 84.50, » 7.85.

Daß diese Verbindung als das *para*-Benzyl-*o*-äthylanisol (Formel IV) aufzufassen ist, darüber kann kein Zweifel herrschen, da die bisherigen Erfahrungen gezeigt haben, daß bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Phenoläther der Säurerest stets in die *para*-Stellung zu der Alkyloxygruppe eintritt. Da nun dasselbe Benzyl-*o*-äthyl-anisol aus dem Benzyl-cumaran entsteht, so ist damit der Beweis erbracht, daß bei der Paarung von aromatischen Säurechloriden mit Cumaran der Säurerest in die *para*-Stellung zum Brückensauerstoffatom eintritt. Somit sind die von Kostanecki, Lampe und mir beschriebenen Cumaranketone richtig als *para*-Cumaranketone formuliert worden.

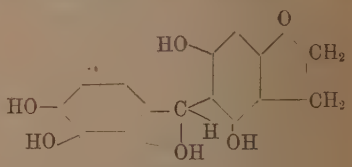
Ich gedenke nun, andere Cumaranketone resp. ihre Diphenylmethanderivate auf ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure zu untersuchen; auch an Oxycumaranen soll die Reaktion studiert werden.

v. Kostanecki hat vor einiger Zeit vorgeschlagen, das *p*-Benzyl-cumaran (Formel VII) Depsan zu nennen (*δέψο*, gerben). Die Namengebung in der Catechingruppe würde sich dadurch sehr einfach gestalten:

Die Muttersubstanz des Catechins, das Leuko-*p*-Benzoyl-cumaran wäre das Depsanol, für das *p*-Benzoyl-cumaran würde sich die Bezeichnung Depsanon ergeben; das Catechin selbst wäre also nach der Auffassung Kostaneckis das 3.5.3′.4′-Tetraoxy-depsanol (Formel VIII).



VII.



VIII.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität Bern.

261. Charles Marschalk und Fanny Nicolajewsky: Reduktionen mit metallischem Calcium und absolutem Alkohol.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 26. Mai 1910.)

Vor kurzem hat der Eine von uns[1]) eine Reduktionsmethode beschrieben, welche auf der Anwendung von metallischem Calcium und absolutem Alkohol beruht. Wir beschäftigen uns nun weiter mit dem Studium dieser Methode und beabsichtigen, erst nach Abschluß längerer Untersuchungen im Zusammenhang und ausführlich über die erhaltenen Resultate zu referieren.

---

[1]) Ch. Marschalk, diese Berichte **43**, 641 [1910].

Um uns jedoch ein ungestörtes Weiterarbeiten zu ermöglichen, möchten wir die bisherigen Ergebnisse unserer Versuche im kurzen Auszug an dieser Stelle mitteilen.

Nachdem in der ersten Mitteilung gezeigt worden ist, daß das Benzophenon mittels Calcium und Alkohol glatt in Benzhydrol übergeführt wird, haben wir einige substituierte aromatische Ketone in gleicher Weise behandelt. In allen untersuchten Fällen konnte eine glatte Überführung in das entsprechende Benzhydrolderivat konstatiert werden.

Das Benzo-veratrol, das Veratroyl-veratrol und der Veratroyl-hydrochinon-dimethyläther werden reduziert zu Leuko-benzo-veratrol resp. Leuko-veratroyl-veratrol resp. Leuko-veratroyl-hydrochinon-dimethyl-äther. Sowohl die erwähnten Ketone, als auch die zugehörigen Leukoverbindungen sind bereits von Kostanecki und König beschrieben worden[1]).

Das Tetramethyl-*p*-diamido-benzophenon wird von Calcium und Alkohol ganz analog in das Tetramethyl-*p*-diamidobenzhydrol übergeführt.

Wir haben ferner orientierende Versuche über das Hydrierungsvermögen von Calcium + Alkohol ausgeführt.

Nachdem es uns nicht gelungen war, das Cumaron zu Cumaran zu reduzieren, haben wir das Naphthalin, das Anthracen, das Chinolin und das Pyridin in ihrem Verhalten gegen Calcium + Alkohol untersucht.

Das Naphthalin läßt sich glatt in Dihydro-naphthalin überführen, ebenso das Anthracen in Dihydro-anthracen. Aus Chinolin erhielten wir Tetrahydro-chinolin neben einem alkohollöslichen amorphen Produkt, das wir nicht näher untersucht haben.

Das Pyridin, dessen Ring bekanntlich durch reduzierende Mittel kaum gesprengt werden kann, zeigt gegen Calcium und absoluten Alkohol ein sehr interessantes Verhalten. Bei der Reduktion von reinem Pyridin (Pyridin »Kahlbaum«) mit Calcium und Alkohol und darauffolgendem Durchleiten von Wasserdampf erhielten wir im Destillat regelmäßig viel Ammoniak neben sehr geringen Mengen einer piperidinähnlich riechenden Base, die noch nicht in genügender Menge erhalten werden konnte; unverändertes Pyridin konnte höchstens spurenweise vorhanden sein.

Daß das gebildete Ammoniak tatsächlich aus dem Pyridinkern stammt und nicht etwa aus Verunreinigungen des Reduktionsmittels geht daraus hervor, daß ein blinder Versuch mit Calcium und Alkohol allein keine Spur von Ammoniak ergab.

---

[1]) Diese Berichte **39**, 4027 [1906].

Durch Behandlung der gleichen Menge Pyridin »Kahlbaum« mit Natrium und Alkohol unter sonst gleichen Verhältnissen erhielten wir reines Piperidin und kein Ammoniak, was für die Reinheit des verwendeten Pyridins spricht. Da das Piperidin unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen mit Calcium und Alkohol kein Ammoniak abspaltet, erscheint uns eine Entstehung von Ammoniak aus primär gebildetem Piperidin unwahrscheinlich. Erst die Untersuchung der übrigen Reaktionsprodukte wird Aufschluß geben können über den Mechanismus dieser Reaktion; jedoch erinnert die Bildung von Ammoniak aus Pyridin mittels Calcium und absolutem Alkohol lebhaft an die analog verlaufende Spaltung von Pyridin-carbonsäuren mittels Natriumamalgam in wäßrig-alkalischer Lösung[1]).

Medizinisch-Chemisches Institut der Universität Bern.

---

262. E. Erdmann und H. Stoltzenberg: Gasanalyse durch Kondensation.

[Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angew. Chemie zu Halle a. S.]

(Eingegangen am 24. Mai 1910.)

Für die Ermittlung der Zusammensetzung von Gasgemischen läßt sich außer den Prinzipien, welche den klassischen gasometrischen Methoden Bunsens und den diesen nachgebildeten modernen gasanalytischen Methoden zugrunde liegen — nämlich der Absorption für die absorbierbaren, der Verbrennung für die brennbaren Gase — noch ein anderes Prinzip verwerten. Es ist dies die Kondensation durch Abkühlung.

Zwei Gase, deren Siedepunkte weit auseinander liegen, müssen sich dadurch, daß das höher siedende durch ein geeignetes Kühlmittel in die flüssige oder feste Phase übergeführt wird, glatt von einander scheiden lassen. Die fortgeschrittene Entwicklung der Kältetechnik, welche sehr niedrige Temperaturen ohne viel Umstände zu erzeugen gestattet, gab uns den Anreiz, Versuche über die praktische Anwendbarkeit dieses für die quantitative Gasanalyse bisher nicht benutzten Prinzips anzustellen.

Dabei war von vornherein klar, daß die Analysen über Quecksilber ausgeführt werden mußten. Wasser war als Absperrflüssigkeit ausgeschlossen, da sich — abgesehen von den Fehlern, die durch die Lösungsfähigkeit des Wassers für viele Gase entstehen —, bei der

---

[1]) H. Weidel, Monatsh. f. Chem. **11**, 501 [1890].

Abkühlung ständig Wasserdampf niederschlagen und dadurch unüberwindlich erscheinende Komplikationen herbeiführen würde.

Der leitende Gedanke war, die Gase trocken über Quecksilber zu messen, zwischen dem Meßrohr und einer Gaspipette ein Kondensationsrohr von verhältnismäßig kleinem Inhalt einzuschalten, welches durch Eintauchen in geeignete Kühlmittel auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt wird, das Gasgemisch nun durch das Kondensationsrohr zu drücken und es wiederholt zwischen Meßrohr und Pipette hin und her zu führen.

Zunächst hatten wir die Absicht, die Volumbestimmung des nicht kondensirten Gases dann sofort im Meßrohr vorzunehmen und für den »schädlichen Raum« des Kondensationsrohres eine Korrektur anzubringen. Die praktischen Versuche ergaben indessen, daß in allen Fällen, wo es angeht, die vollständige Trennung des kondensierten und nicht kondensierten Gases durch Abpumpen vorzuziehen ist. Wir haben also nach Abkühlung den gasförmig gebliebenen Bestandteil von dem Kondensat mit Hülfe eines Quecksilber-Niveaugefäßes abgepumpt. Das im Kondensationsrohr verflüssigte oder fest gewordene Gas wird nach Entfernung des Kühlmittels wieder vergast und das Volumen beider Bestandteile nach einander im Meßrohr bestimmt.

Die Einzelheiten des Apparates sollen in der folgenden Abhandlung von Stoltzenberg, welcher die Form des Kondensationsrohrs erdacht hat, näher beschrieben werden; bemerkt sei hier nur, daß das Abpumpen noch eine zweite, als Reservoir dienende Gaspipette erforderlich macht, welche einerseits mit dem Kondensationsrohr, andererseits mit der ersten Gaspipette durch einen Dreiweghahn in Verbindung gebracht werden kann.

Es ist zu erwarten, daß die hier kurz skizzierte Methode im allgemeinen die quantitative Trennung aller Gase ermöglichen wird, deren Siedepunkte so weit aus einander liegen, daß die Tension des höher siedenden Bestandteils beim Siedepunkt des niedriger siedenden vernachlässigt werden kann. Dies ist der Fall, wenn die Tension weniger als 1 mm beträgt. Freilich sind Fälle besonderer Löslichkeit von Gasen im verflüssigten Kondensat nicht ausgeschlossen und bleiben der experimentellen Ermittlung vorbehalten.

Als Kühlmittel haben wir flüssige Luft (Temperatur ca. —190°), flüssigen Sauerstoff (—182.7°), schmelzenden Äther (—117.3°), festes Kohlendioxyd und Alkohol (—78.3°) und, wenn dazwischen liegende Temperaturen erwünscht waren, ein Pentan-Kältebad verwendet. Letzteres wird in der Weise hergestellt, daß man eine Weinholdsche Vakuumschale zur Hälfte mit flüssiger Luft füllt und Pentan portionsweise unter ständigem Rühren mit einem Holzstab einträgt,

bis die flüssige Luft verdunstet ist[1]). Man setzt dann noch so viel Pentan hinzu, bis die gewünschte Temperatur, welche mit dem Pentan-Thermometer[2]) bestimmt wird, erreicht ist. Die Temperatur des Pentan-Kältebades hält sich in der kurzen Zeit, welche eine gasanalytische Kondensation beansprucht, genügend konstant. In dem von uns benutzten zylindrischen, 4-wandigen Vakuumgefäß betrug die Temperaturzunahme bei ruhigem Stehen des auf — 130° bis — 150° abgekühlten Pentans in 3 Minuten etwa 1°.

Als Belege für die Genauigkeit der Methode geben wir im Folgenden die bisher von uns ausgeführten gasanalytischen Trennungen wieder. Sie beziehen sich auf Mischungen zweier Gase von bekannter Zusammensetzung.

Die Ablesungen sind sämtlich mittels Kathetometer gemacht; das Rohr, in dem die Gase gemessen wurden, war sorgfältig mit Quecksilber kalibriert[3]). Die Volumbestimmungen, welche durch die nachstehenden Zahlen ausgedrückt werden, sind also für die Ungleichmäßigkeiten des Meßrohrs entsprechend der Kalibrierungstabelle korrigiert; der doppelte Korrektionswert des Quecksilbermeniscus ist hinzugefügt. Korrekturen für Temperaturdifferenzen waren nur in einzelnen Fällen, für Änderung des Atmosphärendrucks niemals erforderlich.

I. Trennung von Äthylen und Wasserstoff.

Das Äthylen wurde aus Äthylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt, mit Natronlauge gewaschen, zur Reinigung durch Abkühlung kondensiert und — nach Entfernung unkondensiert gebliebener Gase durch Abpumpen — wieder verflüchtigt. Rauchende Schwefelsäure absorbierte das so dargestellte Äthylen bis auf einen Gasrest von 0.8 %[4]). Es kondensiert sich in flüssiger Luft sehr leicht und ohne Gasrest zu einer weißen Masse, welche bei Entfernung des Kühlbades vor der Verflüchtigung schmilzt.

---

[1]) Das umgekehrte Verfahren — Einschütten flüssiger Luft in Pentan — ist nicht empfehlenswert; wenigstens muß man beim Eintragen von flüssiger Luft in überschüssiges, noch nicht stark abgekühltes Pentan sehr vorsichtig operieren, da, wenn Tropfen flüssiger Luft durch zäh werdendes Pentan umhüllt werden, leicht kleine Explosionen vorkommen, durch die der gesamte Inhalt des Gefäßes herausgeschleudert werden kann. Auch bei Herstellung festen Äthers ist stets der Äther in die flüssige Luft einzutragen, nicht die flüssige Luft in den Äther.

[2]) Für den herausstehenden Faden des Pentan-Thermometers ist natürlich eine empirisch zu ermittelnde — meist beträchtliche — Korrektur anzubringen.

[3]) Nach Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 32 ff.

[4]) Vergl. Villard, Ann. chim. phys. [7] **10**, 389.

Nach Ladenburg und Krügel ist der Sdp. —102.7°, der Gefrierpunkt —169°.

Der verwendete Wasserstoff war 100-prozentig.

Analysen.

1. Mischung aus 60.89 Vol.-Proz. Äthylen und 39.11 Vol.-Proz. Wasserstoff. Als Kühlbad diente flüssige Luft.

	Angewandt ccm	Gefunden ccm
Äthylen	59.82	59.76
Wasserstoff . . .	38.43	38.47
	98.25	98.23

Das aus der Analyse hervorgegangene Äthylen wurde durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure auf Reinheit geprüft. 47 ccm davon wurden bis auf 0.4 ccm absorbiert. Der Reinheitsgrad entspricht also genau der Reinheit des angewendeten Äthylens.

2. Mischung aus 13.03 % Äthylen und 86.97 % Wasserstoff.

	Angewandt	Gefunden
Äthylen	9.67	9.67
Wasserstoff . . .	64.55	64.60
	74.22	74.27

3. Mischung aus 2.47 % Äthylen und 97.53 % Wasserstoff.

	Angewandt	Gefunden
Äthylen	2.21	2.17
Wasserstoff . . .	87.24	87.28
	89.45	89.45

II. Trennung von Äthylen und Sauerstoff.

Sind größere Mengen von Sauerstoff von einem leichter kondensierbaren Gase zu trennen, so ist flüssige Luft als Kühlmittel nicht sehr geeignet. Denn teilweise verflüssigt sich auch der Sauerstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft. Zwar läßt er sich durch öfteres Abpumpen vollständig wieder vergasen, dabei wird aber ein gewisser Anteil des leicht kondensierbaren Gases (Äthylen) mitgerissen. Man ist genötigt, die Trennung mit dem abgepumpten Anteil zu wiederholen und erhält schließlich doch keine völlig genauen Werte.

Dieser Übelstand wird leicht vermieden durch Anwendung von flüssigem Sauerstoff als Kühlmittel anstelle flüssiger Luft. Man hat dann nur durch geeignete Stellung der Quecksilber-Niveaugefäße darauf zu achten, daß die Kondensation nicht unter Überdruck, sondern eher unter Minderdruck stattfindet.

Die folgenden Analysen sind mit flüssigem Sauerstoff als Kühlmittel ausgeführt.

1. Mischung aus 46.60 % Äthylen und 53.40 % trockner Luft.

	Angewandt	Gefunden
Äthylen	44.99	45.04
Luft	51.56	51.59
	96.55	96.63

2. Mischung aus 29.57 % Äthylen und 70.43 % Sauerstoff.

	Angewandt	Gefunden
Äthylen	22.45	22.54
Sauerstoff	53.48	53.36
	75.93	75.90

III. Trennung von Kohlendioxyd und Sauerstoff.

Die beiden Gase wurden in chemisch reinem Zustande verwendet. Zunächst wurde der für die Trennung erforderliche Kältegrad bestimmt. Es ergab sich, daß die Temperatur des schmelzenden Äthers (—117.3°) nicht niedrig genug ist. Die Tension des Kohlendioxyds ist dann noch so beträchtlich, daß es sich, wenn auch nur in kleinen Mengen, abpumpen läßt. Bei —130° ist dies nicht mehr der Fall. Es wurde daher zur Trennung ein Pentan-Bad angewandt, welches auf mindestens —130° abgekühlt war.

Analysen.

1. Mischung aus 86.45 % Kohlendioxyd und 13.54 % Sauerstoff.

	Angewandt	Gefunden
Kohlendioxyd . . .	43.4	43.3
Sauerstoff	6.8	7.0
	50.2	50.3

Temperatur des Pentan-Bades —141°.

Das aus der Analyse hervorgegangene Kohlendioxyd wurde durch Kalilauge in einer Hempelschen Pipette vollständig absorbiert.

2. Mischung aus 58.28 % Kohlendioxyd und 41.72 % Sauerstoff.

	Angewandt	Gefunden
Kohlendioxyd . . .	28.25	28.20
Sauerstoff	20.22	20.43
	48.47	48.63

Temperatur des Pentan-Bades —132°.

3. Mischung aus 4.93 % Kohlendioxyd und 95.07 % Sauerstoff.

	Angewandt	Gefunden
Kohlendioxyd . . .	4.55	4.55
Sauerstoff	87.72	87.63
	92.27	92.18

Temperatur des Pentan-Bades —133°.

IV. Trennung von Stickoxydul und Sauerstoff.

Das Stickoxydul wurde dargestellt durch Erhitzen von geschmolzenem Ammoniumnitrat und Waschen des Gases mit Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure. Zur weiteren Reinigung wurde es verflüssigt und durch Abpumpen von unkondensiertem Gas befreit.

Der Siedepunkt des Stickoxyduls liegt nach Ramsay und Shields[1]) bei —89.8°, der Schmelzpunkt bei —102.7°. Zur Trennung wurde ein auf —155° bis —160° abgekühltes Pentan-Bad benutzt.

1. Mischung aus 51.95 % Stickoxydul und 48.05 % Sauerstoff.

	Angewandt	Gefunden
Stickoxydul . . .	46.05	45.90
Sauerstoff	42.59	42.68
	88.64	88.58

2. Mischung aus 8.46 % Stickoxydul und 91.54 % Sauerstoff.

	Angewandt	Gefunden
Stickoxydul . . .	7.13	7.13
Sauerstoff	77.15	77.25
	84.28	84.38

Aus den bei allen vorstehenden Analysen ermittelten Zahlen geht hervor, daß die Trennung der Gase durch Abkühlung in den angeführten Fällen sehr genaue Werte ergibt, und daß die Methode für die exakte wissenschaftliche Gasanalyse in Betracht kommt.

Ein großer Vorzug, den die gasanalytische Kondensationsmethode vor der Absorptionsanalyse und vor der indirekten Bestimmung durch Verbrennung der Gase, Ermittlung von Kontraktion und entstandener Kohlensäure besitzt, ist darin zu erblicken, daß die gasförmigen Bestandteile als unveränderte Substanzen aus der Analyse hervorgehen. Sie können einzeln auf ihre Reinheit geprüft werden, und eine wertvolle Kontrolle der Bestimmung, welche überdies mit demselben Material beliebig oft wiederholt werden kann, ist dadurch gegeben, daß die Summe der aus der Trennung hervor gegangenen Gase wieder das zur Analyse verwendete Volumen ergeben muß[2])

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **63**, 135 [1893].

[2]) Die Arbeit über weitere Anwendungen der Methode wird in dem Institut für angewandte Chemie fortgesetzt. E. Erdmann.

263. H. Stoltzenberg: Apparat zur Gasanalyse durch Kondensation.

[Mitt. aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle a. S.]

(Eingegangen am 24. Mai 1910.)

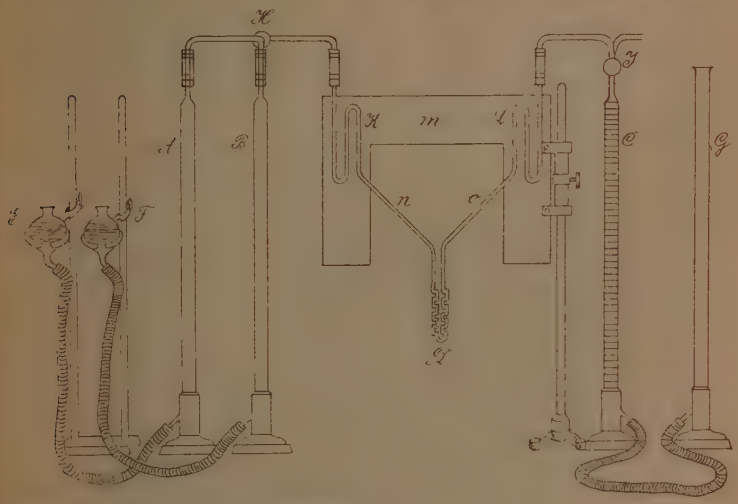
Der leitende Gedanke bei der Konstruktion des Apparates zur Gasanalyse durch Kondensation (siehe vorstehende Abhandlung) war folgender:

Bei dem gewöhnlich zur Gasanalyse verwendeten Volumen ist die Menge des entstehenden Kondensats derart gering, daß der feine Niederschlag das Lumen eines Rohres von 1.5—2 mm lichter Weite nicht versperrt und so einerseits gestattet, das nicht kondensierte Gas völlig aus dem Verdichter abzupumpen, andererseits aber das kondensierte Gas nach dem Verdampfen mit Quecksilber in die Meßbürette zurückzudrängen, ohne daß Gasblasen zurückbleiben.

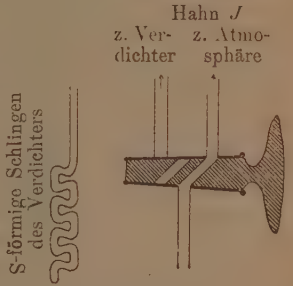
Zur Kondensationsanalyse werden drei mit Quecksilber gefüllte Büretten *A*, *B*, *C* und der Verdichter *D* gebraucht. Die Gaspipetten *A* und *B* stehen mit Niveaukugeln *E* und *F* in Verbindung, während das Meßrohr *C* mit einem Niveaurohr *G* kommuniziert. Die Schläuche bestehen aus dickwandigem Saugschlauch mit weiter Öffnung und haben die bei der Gasanalyse gebräuchliche Länge, nur der Schlauch der Bürette *B* ist etwa 1.20 m lang. Die Verbindung von Bürette *A* mit *B* und von *B* mit dem Verdichter *D* erfolgt durch einen Hahn *H* mit rechtwinkliger Bohrung oder einen Dreiweghahn; die Bürette *C* kann durch den zweifach parallel durchbohrten Hahn *J* bald mit der Atmosphäre, bald mit dem Verdichter *D* verbunden werden (siehe Einzelzeichnung). Die Schlauchverbindungen der Büretten mit den Überführungsstücken müssen sehr sorgfältig aus bestem rotem Gummi hergestellt und mit über Leinwand geschnürtem Draht befestigt sein. Der Verdichter *D* besteht aus zwei S-förmig gebogenen Capillaren *K* und *L*, die an einem U-förmig gestalteten Brett *M* befestigt sind und bei *N* und *O* ganz allmählich in ein dünnwandiges Rohr von 2.5 mm lichter Weite übergehen. Dieses Rohr bildet in dem frei nach unten ragenden Teil mehrfach S-förmige Schlingen (s. Nebenzeichnung, Seitenansicht), in denen sich die Gase niederschlagen. In den abhängenden Bogenabschnitten der Schlingen sammelt sich die Flüssigkeit und wird so gehindert, zu einem großen Tropfen zusammenzulaufen, der das Lumen des Rohres ausfüllen könnte. An einer Seite des Brettes befindet sich eine Messingführung, die sich auf dem blanken Stab eines Stativs verschieben und mittels Schraube festklemmen läßt.

Ausführung der Analyse.

Man füllt durch Heben von *E*, *F* und *G* sämtliche Büretten und den Verdichter mit Quecksilber, bis es bei *J* austritt, und prüft den ganzen Apparat durch Senken der Niveaugefäße auf Dichtheit. Dann



bringt man die zu analysierenden, über P_2O_5 getrockneten Gase in die Bürette *C*, liest nach Gleichstellung des Quecksilbers im Niveaurohr ab und treibt das Gas durch *D* teilweise nach *B* hinüber. Man hebt das Kühlgefäß, so daß die Schlingen anfangs etwa zur Hälfte, zuletzt bis über die oberste Windung in das Kühlmittel eintauchen, und führt das Gasgemisch durch Heben und Senken von *F* und *G* mehrmals hin und her, wobei man darauf achtet, daß Quecksilber nicht bis in die Capillaren *K* und *L* gelangt. Nach viermaligem Hin- und Herführen ist in den meisten Fällen die Verdichtung beendet. Man hebt *G*, bis das Quecksilber eben die Bohrung des Hahnes *J* ausfüllt, und schließt den Hahn. Dann pumpt man durch wiederholtes Senken von *F* das nicht kondensierte Gas aus dem Verdichter nach *B* und sammelt es in der Bürette *A*. Man wiederholt das Abpumpen so lange, bis kein nennenswerter Gasrest mehr abgepumpt wird, was zumeist nach der dritten Füllung von *B* der Fall ist. Der nicht kon-



densierte Teil des Gasgemisches ist jetzt in *A* gesammelt. Der kondensierte Teil befindet sich in den Schlingen des evakuierten Verdichters. Senkt man die Niveaukugel *F* unter Atmosphärendruck, verbindet *B* mit *D* und entfernt das Kühlbad, so vergast das Kondensat in kurzer Zeit und kann durch Heben von *F* nach der Meßbürette *C* hinübergetrieben und gemessen werden. Durch *J* kann es aus dem Meßrohr herausgedrückt und auf Reinheit weiter geprüft werden. Das nicht kondensierte Gas wird dann aus *A* nach *C* gebracht und ebenfalls gemessen[1]).

---

264. W. Marckwald und A. Foizik: Über das Atomgewicht des Tellurs.

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität zu Berlin]

(Eingegangen am 3. Januar 1910.)

Aus dem Gewichtsverlust, den Tellursäure, $H_2TeO_4 + 2H_2O$, bei der Umwandlung in Tellurdioxyd erleidet, hatte W. Marckwald[2]) das Atomgewicht des Tellurs zu 126.85 berechnet. Dieser Wert wich von zahlreichen Atomgewichtsbestimmungen anderer Autoren, aus deren unter einander gut übereinstimmenden Beobachtungen sich der von der internationalen Atomgewichtskommission angenommene Wert Te = 127.5 ergibt, erheblich ab. Abgesehen von einigen Untersuchungen zu dieser Frage, die durch die Art ihrer Ausführung oder aus anderen Gründen auf besondere Berücksichtigung keinen Anspruch erheben konnten, lagen nur zwei umfangreiche Arbeiten vor, welche für die Annahme eines niedrigeren Atomgewichts des Tellurs zu sprechen schienen. Sie betreffen die maßanalytische Bestimmung des Tellurdioxyds. Die ältere rührt von B. Brauner[3]) her. Er zeigte, daß sich Tellurdioxyd in alkalischer Lösung durch Permanganat zu Tellursäure oxydieren läßt nach der Gleichung:

$$3TeO_2 + 2KMnO_4 = 3TeO_3 + K_2O + MnO_2.$$

Säuert man dann mit Schwefelsäure an, reduziert die höheren Oxyde des Mangans durch überschüssige Oxalsäure und mißt den

---

[1]) Der Apparat, der von jedem Glasbläser mit Leichtigkeit hergestellt wird, kann auch von Franz Hugershoff, Leipzig, Karolinenstr. 13, fertig bezogen werden.

[2]) Diese Berichte **40**, 4730 [1907].

[3]) Monatsh. f. Chem. **11**, 526 [1890]; **12**, 29 [1891].

Überschuß des Reduktionsmittels durch Permanganat zurück, so ergibt der Gesamtverbrauch an Oxydationsmittel, vermindert um denjenigen Teil, der zur Verbrennung der Oxalsäure dient, die Menge des Tellurdioxyds nach der Gleichung:

$$4\,TeO_2 + 2\,KMnO_4 = 4\,TeO_3 + K_2O + MnO.$$

Brauner fand nun, daß die nach diesem Verfahren ausgeführten Titrationen untereinander sehr gut übereinstimmende Werte ergaben, daß aber die gefundene Gewichtsmenge an Tellurdioxyd regelmäßig höher war, als die angewandte und sie durchschnittlich um 0.35 % überstieg. Der Autor suchte dieses Ergebnis durch die Annahme zu erklären, daß beim Ansäuern des alkalischen Reaktionsproduktes ein gewisser Anteil des Mangandioxydes mit der Schwefelsäure unter Ozonbildung reagiere. Da aber diese Annahme wenig Wahrscheinlichkeit für sich hatte, so schienen die Beobachtungen Brauners sich einfach durch die Annahme zu erklären, daß daß Atomgewicht des Tellurs mit 127.6, wie er es seinen Rechnungen zugrunde gelegt hatte, zu hoch angenommen war. Die Zahlen der folgenden Tabelle I sind den Veröffentlichungen Brauners entnommen unter Beifügung einer Kolumne, die das daraus berechnete Atomgewicht des Tellurs enthält.

Tabelle I.

TeO_2 verwandt g	$KMnO_4$ $^1/_{10}$-*n*. verbr. ccm	Atomgewicht berechnet
0.3370	42.38	127.04
0.2793	35.17	126.83 min.
0.5716	71.90	127.00
0.4515	56.75	127.12
0.8027	101.04	126.89
0.2755	34.68	126.88
0.3400	42.70	127.25
0.5132	64.52	127.09
0.5806	72.89	127.31 max.

Im Mittel würde sich aus diesen Zahlen das Atomgewicht des Tellurs zu **127.05** berechnen.

Gooch und Howland[1]) haben die Braunersche Titrationsmethode nachgeprüft und bei einer zweiten Versuchsreihe insofern abgeändert, als sie die Reaktion von Anfang an in saurer Lösung vor sich gehen ließen.

[1]) Ztschr. f. anorgan. Chem. **7**, 132 [1894].

Schon Brauner hatte dies versucht, aber er hatte das Telluridioxyd direkt in Schwefelsäure gelöst und zu diesem Zweck so hoch konzentrierte Säure verwenden müssen, daß die Übermangansäure bei der Titration unter Ozonbildung zersetzt wurde. Gooch und Howland verfuhren hingegen so, daß sie das Dioxyd in Alkali lösten und die Lösung hierauf mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß versetzten. Es wird dann in Form von telluriger Säure zunächst in Lösung gehalten und scheidet sich erst nach längerem Stehen langsam ab. Die Autoren erhielten die gleichen Resultate wie Brauner bei seinem alkalischen Verfahren, gleichgültig, ob sie das Permanganat in saurer oder alkalischer Lösung zufließen ließen. Die Zahlen stimmen unter einander schlechter überein, weil die Autoren mit sehr kleinen Substanzmengen arbeiteten. Aber das mittlere Ergebnis ist das nämliche wie bei Brauner (vergl. Tabelle II).

Tabelle II.

	TeO_2 verwandt g	$KMnO_4$ $^1/_{10}$-n. verbr. ccm	Atomgewicht berechnet
Oxydation in alkalischer Lösung	0.1200	15.02	127.7 max.
	0.0783	9.69	127.6
	0.0931	11.75	126.7
	0.1100	13.99	126.0
	0.0904	11.36	127.5
	0.1065	13.48	125.8 min.
Oxydation in saurer Lösung	0.0910	11.69	127.2
	0.0910	11.38	127.9 max.
	0.0911	11.55	125.7 min.
	0.0913	11.44	127.6
	0.0912	11.44	127.4
	0.0914	11.54	126.4

Als Mittelwerte aus beiden Versuchsreihen ergaben sich Te = **126.89** bezw. **127.03**.

Wir haben diese Titrationsmethoden unter Anwendung aller derjenigen Vorsichtsmaßregeln, die zur Erlangung möglichst zuverlässiger Resultate notwendig erschienen, nachgeprüft, nicht sowohl, um eine neue Methode zur Bestimmung des Atomgewichts des Tellurs darauf zu begründen, als vielmehr in der Absicht, die Frage zu entscheiden, ob die Ergebnisse mit dem bisher angenommenen Atomgewicht des Tellurs oder mit dem Marckwaldschen Werte in Übereinstimmung stehen würden. Das sichere Ergebnis unserer Versuche, die sich auch

auf neuere Methoden der maßanalytischen Bestimmung des Tellurdioxydes erstreckt hat, können wir vorwegnehmend dahin zusammenfassen, daß die zuverlässigsten Methoden das von der internationalen Atomgewichtskommission angenommene Atomgewicht des Tellurs bestätigen.

Als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchung diente die Tellursäure, deren Reinigung durch vielhundertfache Krystallisation der eine von uns[1]) ausführlich beschrieben hat. Sie wurde durch Glühen in Tellurdioxyd übergeführt, und zwar wurden von drei verschiedenen Fraktionen je etwa 9 g verwandt. Aus diesmal wurde der Gewichtsverlust in jedem einzelnen Falle genau ermittelt und in genügender Übereinstimmung mit den früheren Versuchen befunden. Die von A. Foizik durchgeführten Bestimmungen hatten das folgende Ergebnis:

Tabelle III.

Gewicht des H_6TeO_6 g	Gewicht des TeO_2 g	Gewichtsverlust %	Atomgewicht berechnet
9.4733	6.5762	30.582	127.00
9.3118	6.4656	30.584	126.99
8.9910	6.2415	30.581	127.01

Daß die sonstigen Chemikalien, die für die Titrationsmethoden zur Verwendung kamen, mit höchster Sorgfalt auf Reinheit geprüft wurden, bedarf kaum der Erwähnung. Es sei daher nur angeführt, daß das Permanganat auf einen etwaigen Chlorgehalt, Jodkalium auf einen Gehalt von Jodat und Pottasche, Schwefelsäure und Wasser auf Reduktionsvermögen geprüft wurden.

Die höchste Sorgfalt wurde selbstverständlich auf die Urprüfung der Maßflüssigkeiten verwendet. Nach dem Vorgange von Meinecke[2]), der die Atomgewichtsbestimmung des Chroms auf maßanalytischem Wege durchgeführt hat, stellten wir unsere Maßflüssigkeiten auf Kaliumbijodat ein. Dieses bietet u. a. den Vorteil, daß es eine gewisse Kontrolle seiner Reinheit auch dadurch ermöglicht, daß es in neutraler und in saurer Jodkaliumlösung ungleiche, aber feststehende Mengen von Jod in Freiheit setzt, nämlich in ersterem Falle 1 Atom Jod, in letzterem 12 Atome Jod pro Molekül. Das reinste Bijodat des Handels erwies sich nicht als genügend rein, wenn auch die Verunreinigung sehr geringfügig war. Es wurde nach Meineckes Vorschrift unter

[1]) a. a. O. [2]) Ann. d. Chem. **261**, 346 [1891].

Zusatz von etwas Jodsäure aus Wasser umkrystallisiert. Mehrere Krystallisationen, die teils im Vakuum über Schwefelsäure, teils bei 100° getrocknet worden waren, erwiesen sich nun als durchaus einheitlich zusammengesetzt. Eine Thiosulfatlösung, die gegen diese Salze gestellt wurde, ergab folgende Titer:

	I.	II.
In neutraler Lösung . .	0.09835 n;	0.09833 n,
In saurer Lösung . . .	0.09828 n;	0.09835 n.

Die Abweichungen fallen also innerhalb der etwa 1 ‰ betragenden Fehlergrenzen. Dieselbe Lösung wurde übrigens mit einer Permanganatlösung verglichen, die gegen käufliches Natriumoxalat nach Sörensen und reines Elektrolyt-Eisen gestellt war, welch letzteres uns Hr. Prof. F. Fischer freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. Für die Thiosulfatlösung ergaben sich hierbei folgende Titer:

mit Natriumoxalat (Handelspräparat) .	0.09844 n,
» » (anderes ») .	0.09850 n,
» Elektrolyt-Eisen	0.09829 n.

Man ersieht aus diesen Zahlen, daß das Sörensensche Salz des Handels nicht die höchste Reinheit besitzt, daß dagegen das Fischersche Eisen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler mit dem reinen Bijodat übereinstimmende Werte liefert.

Die zu den Titrationen verwandten Büretten waren mit Schliffhähnen versehen und durch eingeschliffene Stopfen mit einer seitlichen Durchbohrung verschlossen, die bei richtiger Einstellung mit einer Durchbohrung des Bürettenhalses kommunizierte. Die Büretten wurden so adjustiert, daß die Ablesung auf 0.01 ccm zuverlässig war, wenn die Wartezeit 10 Minuten betrug. Die Ablesung erfolgte mittels eines Fernrohres, dessen Fadenkreuz mittels einer Mikrometerschraube auf den Meniscus und den ihm zunächst liegenden Teilstrich der Bürettenteilung eingestellt werden konnte, so daß die $^1/_{100}$ ccm nicht geschätzt zu werden brauchten. Der untere Meniscus konnte so bei farblosen Flüssigkeiten im diffusen Tageslicht scharf eingestellt werden. Bei $^1/_5$-n. Permanganatlösungen gelang dies in der Weise, daß der Meniscus mittels einer kleinen Metallfadenlampe für 2 Volt Spannung von der Rückseite beleuchtet wurde.

Da die Ablesung mindestens auf 0.01 ccm genau war, so war es nötig, auch die Titration entsprechend genau zu gestalten. Da aber diesem Volumen etwa der fünfte Teil eines Tropfens entspricht, so hätte die genaue Erreichung des Endpunktes manuelle Fertigkeiten erfordert, von denen wir uns dadurch unabhängig machten, daß man nur den letzten vollen Tropfen vor beendigter Reaktion der Bürette entnahm, dann aber mit einer fünffach verdünnten Lösung aus einer in 0.02 ccm geteilten 5-ccm-Bürette austitrierte.

Um alle Fehler, die von Temperaturschwankungen herrühren könnten, bezw. diesen entsprechende Korrekturen zu vermeiden, wurden sämtliche Ti-

trationen in einem Kellerraum ausgeführt, dessen Temperatur auf 18° konstant gehalten wurde.

Was die Haltbarkeit der bei unseren Versuchen verwandten Lösungen anbelangt, so blieb eine $^1/_5$-n. Permanganatlösung, die lege artis hergestellt war, viele Monate völlig unverändert, ebenso eine $^1/_{10}$-n. Natriumoxalatlösung, während eine $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung im Laufe von zwei Monaten ihren Titer allmählich um 3‰ veränderte.

Wir haben nun zunächst einige Titrationen nach der Braunerschen Methode ausgeführt. Es wurde also zu der alkalischen Lösung des Tellurdioxydes Permanganat im Überschuß zufließen gelassen, dann mit Schwefelsäure angesäuert, mit Oxalsäure im Überschuß versetzt und mit Permanganat zurücktitriert. Für alle im Folgenden besprochenen Titrationen benutzten wir eine ungefähr $^1/_5$-n. Permanganatlösung, die über Thiosulfat auf reines Kaliumbijodat häufig eingestellt wurde. Bisweilen wurde der Titer auch gegen Fischersches Eisen kontrolliert. Da von der Oxalatlösung weniger gebraucht wird, so verwandten wir eine ungefähr $^1/_{10}$-n. Natriumoxalatlösung, die gegen die Permanganatlösung gestellt war. Der besseren Übersichtlichkeit halber geben wir im Folgenden alle Ergebnisse auf $^1/_{10}$-n. Lösungen umgerechnet wieder und bemerken noch, daß keine Beobachtung unterdrückt ist, bei der nicht ein offenbares Versehen dies rechtfertigte.

Die Titrationen nach Brauner hatten insofern ein ganz unerwartetes Ergebnis, als sie im Gegensatz zu den Beobachtungen dieses Autors Werte ergaben, die mit dem internationalen Atomgewicht des Tellurs recht gut übereinstimmten [1]). Ein wenig zu niedrige Werte ergab die nach Gooch und Howland abgeänderte Methode, bei der die alkalische Lösung des Tellurdioxyds erst mit Schwefelsäure angesäuert, dann mit Permanganat versetzt, hierauf mit Oxalsäure entfärbt und schließlich mit Permanganat zurücktitriert wurde. Wahrscheinlich findet in der sauren Lösung eine geringe Sauerstoffbildung durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die höheren Manganoxyde statt, wie sie, offenbar irrtümlich, Brauner auch bei seinem Verfahren vermutete. Um aber bei der Braunerschen Methode jede Gefahr einer solchen Nebenreaktion auszuschließen, modifizierten wir sie in der Weise, daß wir nach erfolgter Oxydation des Tellurdioxydes in alkalischer Lösung Natriumoxalat zufügten, dann erst ansäuerten und mit Permanganat zurücktitrierten. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV mitgeteilt.

---

[1]) Allen Berechnungen wurde das Molekulargewicht des Kaliumbijodats mit 389.948 entsprechend der internationalen Atomgewichtstabelle 1909 zugrunde gelegt.

Tabelle IV.

	Angewandtes TeO_2 g	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n. $(COONa)_2$	Differenz	TeO_2 gefunden für Te = 127.6 g	Atomgewicht	Bemerkungen
A. (nach Brauner)	0.2458	75.76	44.98	30.78	0.2456	127.74	Mittel 127.73
	0.2460	75.83	45.00	30.83	0.2460	127.57	
	0.2402	78.03	48.00	30.05	0.2398	127.88	
B. (nach Gooch u. Howland)	0.2456	75.83	45.00	30.83	0.2460	127.39	Mittel 127.40
	2.2403	77.68	47.52	30.16	0.2407	127.37	
	0.2403	77.57	47.43	30.14	0.2407	127.43	
C. (nach Brauner, modifiziert	0.2456	75.74	45.02	30.72	0.2451	127.90	max.
	0.2453	75.74	45.02	30.72	0.2451	127.72	min. Mittel 127.62 min.
	0.2461	78.21	47.35	30.86	0.2463	127.51	
	0.2460	78.26	47.39	30.87	0.2463	127.40	
	0.2460	78.30	47.45	30.85	0 2462	127.48	
	0.2403	77.48	47 42	30.06	0.2398	127.86	
	0 2320	73 94	44.83	29.11	0.2323	127.40	

Norris und Fay[1]) haben die Methode von Brauner zu einer jodometrischen umgestaltet, indem sie die alkalische Lösung des Tellurdioxyds nach dem Zusatz von Permanganat mit Jodkalium versetzten, dann mit Schwefelsäure ansäuerten und das Jod mit Thiosulfat zurücktitrierten. Diese Methode hat den Übelstand, daß die freie Jodwasserstoffsäure, wenn auch langsam, auf die Tellursäure reduzierend einwirkt. Wir haben das Gleichgewicht $TeO_2 + J_2 + H_2O \rightleftharpoons TeO_3 + 2HJ$. Der Umkehrung der Reaktion begegneten die Autoren dadurch, daß sie unter Eiskühlung arbeiteten. Sie erhielten so unter einander sehr gut übereinstimmende Resultate. Die folgende Tabelle V enthält die von uns aus ihren Analysenergebnissen berechneten Atomgewichtswerte.

Tabelle V.

TeO_2 verwandt	TeO_2 gefunden (Te = 127.6)	Te berechnet
0.1507	0.1504	127.91 max.
0.1507	0.1506	127.71
0.1758	0.1762	127.24 min.
0.1758	0.1756	127.78
0.2009	0.2008	127.68
0.2009	0.2007	127.76
0.1562	0.1560	127.80
0.1842	0.1825	127.51

[1]) Amer. Chem. Journ. **20**, 278 [1898].

Das Mittel aus diesen Zahlen ergibt Te = 127.67.

Obwohl wir bei unseren Versuchen die von den Autoren vorgeschriebenen Vorsichtsmaßregeln streng befolgten, ist es uns nicht gelungen, so gut übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen. Wurde Permanganat mit Jodkalium und Schwefelsäure versetzt und mit Thiosulfat zurücktitriert, so trat nach 10 Minuten langem Stehen unter Eiskühlung eine kaum merkliche Blaufärbung auf, und 0.01 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfat machte die Lösung völlig farblos auch bei längerem Stehen. Wurde aber unter sonst gleichen Bedingungen die Lösung mit einem Zusatz von einigen Dezigrammen Tellursäure 10 Minuten lang stehen gelassen, so erforderte sie 0.06 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfat bis zur Entfärbung, und nach wenigen Minuten färbte sie sich wiederum deutlich blau. Wenn daher auch unsere Titrationen nach dieser Methode im Mittel den gleichen Wert ergaben, welchen wir nach der Braunerschen Methode erhielten, so legen wir diesen Versuchen doch für die Zwecke unserer Untersuchung geringeren Wert bei. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI wiedergegeben.

Tabelle VI.

Angewandtes TeO_2 g	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$	Differenz	Gefunden TeO_2 in g (Te = 127.6)	Atomgewicht	Bemerkungen
0.2455	71.31	40.45	30.86	0.2463	127.09	min.
0.2451	71.31	40.56	30.75	0.2454	127.41	
0.2464	71.31	40.52	30.79	0.2457	128.03	
0.2350	68.54	39.10	29.44	0.2349	127.63	
0.2450	71.31	40.69	30.62	0.2444	128.04	max.
0.2451	71.31	40.62	30.69	0.2449	127.75	Mittel 127.63
0.2379	71.44	41.66	29.78	0.2376	127.76	
0.2378	71.63	41.81	29.82	0.2380	127.46	
0.2377	71.44	41.59	29.85	0.2382	127.28	
0.2139	61.59	34.82	26.77	0.2136	127.81	

Eine wesentliche Verbesserung dieser Methode erreichten wir dadurch, daß wir die Lösung nach dem Ansäuern mit Natriumacetat versetzten und dadurch die freie Jodwasserstoffsäure banden. Wir überzeugten uns zunächst durch einen Leerversuch, daß die jodometrische Titration von Permanganat mit Thiosulfat durch die Gegenwart großer Mengen von Natriumacetat nicht beeinträchtigt wird. Ferner stellten wir fest, daß die geringen Spuren freier Jodwasserstoffsäure, die in einer mit Sshwefelsäure versetzten Jodkaliumlösung nach Zusatz von überschüssigem essigsaurem Natrium noch vorhanden sind, zwar bei Zimmertemperatur noch merkbar auf Tellursäure einwirken, daß aber eine Lösung, die unter Eiskühlung eine halbe Stunde stehen

gelassen wurde, nicht mehr freies Jod abschied, als eine von Tellursäure freie Lösung. Beide verbrauchten nur 0.02 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfat.

Zur Titration des Tellurdioxydes wurde also folgendermaßen verfahren: Zur alkalischen Lösung der tellurigen Säure wurde $^1/_5$-n. Permanganatlösung im Überschuß gefügt, 3 g Jodkalium zugegeben, mit Schwefelsäure angesäuert (10 ccm 20-prozentige Säure), sofort 50 ccm 10-prozentige Natriumacetatlösung hinzugefügt, mit eiskaltem Wasser auf 400 ccm verdünnt und das Jod mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung titriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

	Angewandtes TeO_2 in g	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$	Differenz	TeO_2 gefunden für Te = 127.6 g	Atomgewicht Te	Bemerkungen
A. Ohne Kühlung	0.2451	78.65	48.05	30.60	0.2442	128.19	
	0.2452	78.65	47.96	30.69	0.2449	127.79	
B. Mit Eiskühlung	0.2446	78.65	47.94	30.71	0.2451	127.27	min.
	0.2452	78.65	47.92	30.73	0.2452	127.58	
	0.2452	80.84	50.12	30.72	0.2451	127.71	max.
	0.2449	80.84	50.14	30.70	0.2450	127.55	Mittel 127.56
	0.2444	80.84	50.18	30.66	0.2447	127.43	
	0.3689	98.36	52.15	46.21	0.3688	127.66	
	0.3688	98.36	52.15	46.21	0.3688	127.61	
	0.3688	98.57	52.39	46.18	0.3685	127.69	

Gooch und Peters[1]) haben Tellurdioxyd in der Weise maßanalytisch bestimmt, daß sie die alkalische Lösung mit Jodkalium und Permanganat versetzten, bis die grüne Farbe des Manganats auftrat, dann wurde mit Schwefelsäure angesäuert und das entstandene Jod auf Zusatz von Bicarbonat mit arseniger Säure titriert. Die Autoren fanden, wenn sie ihren Berechnungen das Atomgewicht 127.5 für Tellur zugrunde legten, regelmäßig etwas zu wenig Tellurdioxyd. Rechnet man die von ihnen gefundenen Werte auf das Atomgewicht des Tellurs um, so gelangt man zu folgender Tabelle:

Tabelle VIII.

TeO_2 verwandt	TeO_2 gefunden Te = 127.5	Te berechnet
0.1000	0.1005	126.70
0.1000	0.1001	127.34
0.1000	0.1007	126.40 min.
0.2000	0.1997	127.74 max.
0.2000	0.2009	126.79

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. **21**, 407 [1899].

Das Mittel aus diesen Zahlen ergibt Te = 126.99.

Wir haben uns davon überzeugt, daß diese Methode eine Fehlerquelle besitzt, auf die übrigens schon wiederholt hingewiesen worden ist. Sie beruht auf der Einwirkung des Jods auf das Bicarbonat. Washburn[1]) hat zwar gezeigt, wie diese Fehlerquelle bei der jodometrischen Bestimmung der arsenigen Säure vermieden werden kann. Im vorliegenden Fall aber liegen die Verhältnisse durch die vorausgehende Oxydation mit Permanganat so kompliziert, daß es uns nicht gelungen ist, die Methode zu einer einwandsfreien auszugestalten. Wir nehmen daher davon Abstand, über diese Versuche hier eingehender zu berichten.

Wenn wir aus denjenigen Versuchsresultaten, die mit Hilfe von Methoden gewonnen wurden, welche wir für möglichst fehlerfrei ansehen dürfen, also aus den in Tabelle IV A und C und in Tabelle VII B verzeichneten Werten das Mittel nehmen, so gelangen wir für das Atomgewicht des Tellurs zu dem Wert

$$Te = 127.61.$$

Dieser Wert steht in bester Übereinstimmung mit den meisten Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs, die in den letzten Jahrzehnten ausgeführt worden sind. Es entsteht nun die Frage, aus welchem Grunde die Überführung der Tellursäure in Tellurdioxyd einen so beträchtlich abweichenden Wert ergeben hatte. Eine Verunreinigung der Tellursäure, etwa durch Einschlüsse von Mutterlauge, anzunehmen, erscheint völlig ausgeschlossen gegenüber der ausgezeichneten Konstanz der Werte, die aus verschiedenen Krystallisationen gewonnen wurden. Dazu kommt, daß die Säure teils als feinstes Pulver, teils als grobes Krystallmehl zu den Versuchen gedient hatte, daß ein Teil der Säure nur wenige Tage im Vakuum getrocknet war, ein anderer Teil monatelang im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid gestanden hatte, ohne übrigens einen wägbaren Gewichtsverlust zu erleiden.

Wir glauben in den interessanten Beobachtungen, die Guye und Tsakalotos[2]) kürzlich bei ihren Versuchen, das Atomgewicht des Bariums aus dem Krystallwassergehalt seines Chlorids zu bestimmen, gemacht haben, die Aufklärung zu finden. Guye und Tsakalotos finden das Bariumchlorid nicht genau nach dem stöchiometrischen Verhältnis, das die Formel $BaCl_2 + 2H_2O$ erfordert, zusammengesetzt, vielmehr wasserärmer. Sie sprechen die Vermutung aus, daß dem wasserhaltigen Salz in fester Lösung eine kleine Menge wasserfreies Salz beigemischt sei. Nun liegt bei der Tellursäure der Fall vor, daß neben der bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Verbindung $H_2TeO_4 + 2H_2O$ bezw. H_6TeO_6 bei niedrigerer Temperatur noch ein um drei

[1]) Amer. Chem. Journ. **30**, 31 [1908].

[2]) Journ. chim. phys. **7**, 215 [1909].

Moleküle Wasser reicheres Hydrat existiert. Wenn man die Annahme macht, daß dieses Hydrat befähigt ist, in sehr geringer Menge mit dem stabilen Hydrat zusammen zu krystallisieren, so wäre es erklärt, weshalb einerseits der Gewichtsverlust bei der Umwandlung der Tellursäure in Tellurdioxyd größer ist, als er theoretisch sein sollte, und weshalb doch andererseits eine durchaus konstant zusammengesetzte Tellursäure zur Untersuchung gelangte.

Im Anschluß an die im Vorstehenden beschriebenen Versuche nahmen wir auch Veranlassung, uns mit einer Reaktion zu beschäftigen, die kürzlich H. B. Baker und A. H. Bennet[1]) benutzt haben, um ausgehend vom Tellurdioxyd das Atomgewicht des Tellurs zu bestimmen. Das Verfahren ist demjenigen nachgebildet, das Berzelius[2]) zur Bestimmung des Atomgewichts des Arsens diente. Dieser erhitzte Arsentrioxyd mit Schwefel in geeigneter Weise und ermittelte aus dem Gewicht des nach der Gleichung

$$2\,As_2O_3 + 9\,S = 2\,As_2S_3 + 3\,SO_2$$

gebildeten Schwefeldioxyds das Atomgewicht des Arsens. Die Ergebnisse zweier Versuche stimmten recht schlecht unter einander überein, denn es wurde As = 75.01 und 76.7 gefunden.

Baker und Bennet erhielten überraschend übereinstimmende Resultate, als sie den Gewichtsverlust bestimmten, den ein Gemenge von Tellurdioxyd und Schwefel beim Erhitzen im Stickstoffstrom erfährt. Aus der Reaktionsgleichung

$$TeO_2 + S = Te + SO_2$$

ermittelten sie in 20 Einzelversuchen das Atomgewicht des Tellurs. Obwohl für jeden Versuch nur etwa ein Gramm Tellurdioxyd verwandt wurde, schwanken die gefundenen Werte nur zwischen 127.53 und 124.74. Der Mittelwert ist 127.61. Die größten Abweichungen der Beobachtungsresultate von den theoretisch aus diesem Wert berechneten betragen nur + 0.34 mg bezw. — 0.57 mg.

Die Autoren beschreiben die Ausführung ihrer Methode etwa folgendermaßen: In einem am unteren Ende des einen Schenkels mit einer Kugel versehenen U-Rohr wird das Tellurdioxyd abgewogen und reinster Schwefel hinzugefügt. Nachdem die Schenkel des Rohres mit Silberfolie gefüllt sind, wägt man das Rohr, leitet dann trocknen Stickstoff hindurch und erhitzt das Gefäß über einem Argand-Brenner. Bei 130° beginnt die Reaktion und wird sehr langsam in einer Stunde zu Ende geführt. Das Silber hält allen Schwefeldampf sehr sicher zurück, so daß der Gewichtsverlust allein dem entwichenen Schwefeldioxyd gleich zu setzen ist.

Obwohl wir bei unseren Versuchen, das Atomgewicht des Tellurs in analoger Weise zu bestimmen, mit der größten Exaktheit vorgingen, gelang es uns nicht, befriedigende Resultate zu erzielen. Wir erhielten nicht nur recht mangelhaft unter einander übereinstimmende Werte, sondern unsere Beobach-

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **91**, 1849 [1907].

[2]) Schweigg. Journ. **23**, 173 [1818].

tungen wichen auch in anderer Hinsicht von denen der genannten Autoren erheblich ab, ohne daß es uns gelang, diese Differenzen durch private Anfragen bei Hrn. Prof. Baker aufzuklären. Wir verzichten darauf, an dieser Stelle unsere Versuche im einzelnen zu beschreiben, müssen aber auf einige Punkte näher eingehen.

Wir hielten es für angebracht, das Erhitzen der Reaktionsgefäße nicht nach dem Vorgang von Baker und Bennet durch direkte Flammenheizung zu bewirken, sondern in einem Bade vorzunehmen. Als solches diente ein ausgehöhlter Kupferblock, in den das eigentliche Reaktionsgefäß bequem einpaßte, während die Schenkel aus dem durchbohrten Deckel herausragten. Die Temperatur im Innern des Gefäßes wich bei dieser Anordnung von derjenigen des Blockes nur um wenige Grade ab. Als wir nun die Tellurdioxyd-Schwefel-Mischung 1 Stunde lang im Stickstoffstrom auf 130° erhitzten, fand nicht die mindeste Reaktion statt. Weitere Versuche lehrten, daß erst bei 200° die Reaktion bemerkbar wird, aber noch sehr langsam verläuft. Soll sie in einer Stunde zu Ende gehen, wie Baker und Bennet vorschreiben, so muß die Temperatur über 300° gesteigert werden.

Nun schien es uns nicht sehr wahrscheinlich, daß bei höheren Temperaturen nicht neben dem Schwefeldioxyd auch Trioxyd als untergeordnetes Reaktionsprodukt auftreten sollte. In der Tat konnten wir, als wir 6 g Telluridioxyd mit 9 g sorgfältigst gereinigtem Schwefel in einem Strom reinen Stickstoffs im Luftbade allmählich auf 280° erhitzten und die Gase durch Wasser leiteten, in diesem Schwefelsäure deutlich nachweisen. Selbstverständlich war durch die Versuchsanordnung jeder Zutritt von Luft völlig ausgeschlossen.

Hiernach war es nicht zu verwundern, daß wir regelmäßig zu hohe Werte für das Atomgewicht des Tellurs fanden. Wir vermuten, daß auch die unsicheren Resultate, die Berzelius bei der Atomgewichtsbestimmung des Arsens erhielt, auf die Bildung von Schwefeltrioxyd zurückzuführen sind, und daß der sehr genaue Wert, den einer seiner Versuche ergab, auf zufälligen Umständen beruht. Wenigstens konnten wir uns leicht überzeugen, daß auch beim Erhitzen von Arsentrioxyd mit Schwefel im Stickstoffstrom neben Schwefeldioxyd geringe Mengen von Trioxyd entstehen.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß wir uns durch einen Leerversuch überzeugten, daß unser Schwefel, für sich im Stickstoffstrom bei gleicher Versuchsanordnung erhitzt, weder einen Gewichtsverlust zeigte, noch etwa qualitativ nachweisbar Schwefeltrioxyd abgab.

265. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Eksantalsäure $C_{12}H_{18}O_2$, Eksantalal $C_{12}H_{18}O$ und Derivate.)

(Eingegangen am 28. Mai 1910.)

In mehreren Abhandlungen [1]) wurde versucht, einen Einblick in die Konstitution der Santalole zu gewinnen. Mit unumstößlicher Gewißheit konnte ich beweisen, daß dem α-Santalol ein tricyclischer Kern zugrunde liegt, und daß dieses Santalol außerdem in der Seitenkette eine doppelte Bindung enthält. Große Schwierigkeiten stellten sich der weiteren Aufklärung dieses tricyclischen Kerns entgegen. Nichtsdestoweniger versuchte ich immer wieder von neuem, einen Einblick in die Anordnung der Atome des Kerns zu gewinnen. Erhöht wurden die Schwierigkeiten durch die enorm schwere Verbrennbarkeit bei der Analyse dieser Verbindungen, so daß es erst nach Überwindung dieser Mühseligkeiten gelang, einwandsfreie Resultate zu gewinnen. Ich ging wiederum von 2 Derivaten des tricyclischen Santalols, $C_{15}H_{24}O$, aus, erstens von der Eksantalsäure, die durch Oxydation des Roh-Santalols (gereinigt durch die Phthalestersäure) gewonnen wurde, andererseits von dem Aldehyd Eksantalal, der durch Ozonisierung dieses gereinigten Roh-Santalols erhalten wurde. Wenn auch beide Santalole, $C_{15}H_{24}O$, eine Phthalestersäure bilden und beide Santalole bei der Regenerierung zurückgewonnen werden, so wurden dennoch durch neue Analysen und weiteren Abbau folgende eindeutige Resultate erhalten.

Eksantalsäure, $C_{12}H_{18}O_2$.

Oxydiert man, wie früher angegeben wurde (loc. cit.), über die Phthalestersäure gereinigtes Santalol mit Kaliumpermanganat, so erhält man eine Säure, die trotz der zahlreichen Analysen nicht immer gut übereinstimmende Zahlen liefert. Um nun Gewißheit über die Zusammensetzung dieser Säure zu gewinnen, wurde sie in die Dihydroeksantalsäure übergeführt. Bei diesem Verfahren gelingt es, das beigemengte und bei der Oxydation gleichzeitig entstehende nächst niedere Homologe durch fraktionierte Destillation herauszutrennen und Analysenzahlen zu erhalten, die keinen Zweifel übrig lassen.

Dihydro-eksantalsäure, $C_{12}H_{20}O_2$. Zur Darstellung dieser Säure wurde die eben erwähnte Roh-Eksantalsäure in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäure gesättigt und der Hydrochlor-eksantalsäuremethylester mit allen seinen Eigenschaften wie früher gewonnen. Durch

[1]) Lit. vergl. diese Berichte **43**, 445 [1910].

Reduktion mit Natrium und Alkohol gewinnt man direkt die Dihydroeksantalsäure, $C_{12}H_{20}O_2$, vom $Sdp_{10.} = 164-166^0$.

0.1121 g Sbst.: 0.3029 g CO_2, 0.0987 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O_2$. Ber. C 73.47, H 10.24.
Gef. » 73.69, » 9.78

Dihydro-eksantalol, $C_{22}H_{22}O$. Diese Dihydroeksantalsäure wird in den Methylester durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung mit Salzsäure übergeführt. 20 g dieses Esters werden in absolutem Alkohol gelöst und auf erwärmtes metallisches Natrium geträufelt. Nach diesem Verfahren erhält man eine sehr gute Ausbeute (ca. 60%) an dem zur Säure gehörigen Alkohol, den man, in der üblichen Weise verarbeitet, mit folgenden Eigenschaften erhält:

$Sdp_{10.} = 140-132^0$, $d_{20} = 0.9689$, $n_D = 1.48905$.

0.1171 g Sbst.: 0.3388 g CO_2, 0.1253 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O$. Ber. C 79.12, H 12.09.
Gef. » 78.91, » 11.89.

Kommt aber der Dihydrosäure demnach zweifellos die Formel $C_{12}H_{20}O_2$ zu, so muß der Eksantalsäure selbst die Formel $C_{12}H_{18}O_2$ zukommen, womit auch folgende Resultate beim Eksantalal, dem zu dieser Säure gehörigen Aldehyd, übereinstimmen.

Eksantalal, $C_{12}H_{18}O$.

Ozonisiert man (loc. cit.) über die Phthalestersäure gereinigtes Santalol, so erhält man ein Roh-Ozonid, das durch Wasserdampf-Destillation zersetzt wurde. Mit den Wasserdämpfen gehen im wesentlichen 2 Körper über, ein flüssiger und ein fester, die sich durch Behandlung mit Bisulfit quantitativ trennen lassen. Schüttelt man nämlich das mit den Wasserdämpfen übergehende Rohprodukt mit Bisulfitlösung ca. 24 Stunden hindurch und äthert die Bisulfitlösung aus, und zwar wiederholt, so nimmt der Äther einen festen Körper auf, der bei 157° schmilzt, als Eksantaloxyd bezeichnet werden soll und über den späterhin berichtet werden wird.

Die Bisulfitlösung wird mit Soda im Wasserdampfstrom zersetzt; der mit Wasserdämpfen übergehende Aldehyd Eksantalal wird nochmals über die Bisulfitverbindung gereinigt, so daß man nunmehr ein Produkt mit folgenden Eigenschaften erhält:

$Sdp_{10.} = 109-110^0$, $d_{20} = 0.9845$, $n_D = 1.48519$, $\alpha_D = +13^0 30'$ (im 100-mm-Rohr).

Mol.-Ref. $C_{12}H_{18}O$. Ber 51.22. Gef. 51.67.

0.1144 g Sbst.: 0.3381 g CO_2, 0.1082 g H_2O. — 0.1197 g Sbst.: 0.3541 g CO_2, 0.1118 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O$. Ber. C 80.90, H 10.11.
Gef. » 80.60, 80.69, » 10.51, 10.38.

Geht schon hieraus die Bruttoformel $C_{12}H_{18}O$ hervor, so wurde letztere durch folgenden weiteren Abbau bestätigt.

Noreksantalsäure, $C_{11}H_{16}O_2$.

Wie ich früher nachweisen konnte (loc. cit.), lassen sich die Aldehyde, die der CHO-Gruppe benachbart ein Kohlenstoffatom haben, das ein oder mehrere Wasserstoffatome besitzt, in das zugehörige *enol*-Acetat überführen, indem der Aldehyd in seiner tautomeren Enolform als Vinylalkohol reagiert.

enol-Eksantalal-acetat, $C_{12}H_{17}O.OC.CH_3$.

20 g Eksantalal werden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat am Rückflußkühler gekocht. In der üblichen Weise weiter verarbeitet, erhält man als Hauptfraktion das *enol*-Acetat vom

$Sdp_{10.} = 130-132^0$, $d_{20} = 1.018$.

10 g dieses Acetats werden in Aceton gelöst unter Zusatz von etwas Wasser und mit Kaliumpermanganat ($3^1/_2$ Atome Sauerstoff) oxydiert. Nach beendeter Reaktion wird mit Wasserdämpfen abgeblasen, vom Maganschlamm abgesaugt und das Filtrat unter Einleiten von Kohlensäure eingeengt. Durch vorsichtiges Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird die Noreksantalsäure in Freiheit gesetzt, dann ausgeäthert und im Vakuum destilliert.

Eigenschaften der Noreksantalsäure: $Sdp_{10.} = 143-145^0$, während die Eksantalsäure unter gleichem Druck bei 161—163° siedet. Aus verdünntem Alkohol mehrere Male umkrystallisiert, schmilzt die Noreksantalsäure bei 93°, während die Eksantalsäure unscharf bei 67—69° schmilzt.

0.1122 g Sbst.: 0.3019 g CO_2, 0.0893 g H_2O.
$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.33, H 8.89.
Gef. » 73.37, » 8.84.

In 50-prozentiger alkoholischer Lösung ($d_{20} = 0.9183$) dreht die Säure — 12.3° (100-mm-Rohr).

Noreksantalsäure-methylester, $C_{12}H_{18}O_2$. Die Noreksantalsäure vom Schmp. 93° wird in das Silbersalz übergeführt, letzteres auf Tonteller gestrichen, gut getrocknet und mit Jodmethyl behandelt. Der quantitativ erhaltene Methylester $C_{12}H_{18}O_2$ zeigt:

$Sdp_{10.}$ 102—104°, $n_D = 1.47348$, d_{20} 1.023, α_D (100) = — 25.5°.
Mol.-Ref. $C_{12}H_{18}O_2$. Ber. 52.90. Gef. 53.24.

Zusammenfassung der gewonnenen Resutate. Bei der Oxydation des Roh-Santalols mit $KMnO_4$ entsteht als Hauptprodukt die Eksantalsäure. $C_{12}H_{18}O_2$, welcher weitergehende Oxydationsprodukte beigemengt sind. Ebenso entsteht bei der Oxydation des Santalols mit Ozon als Hauptprodukt der Aldehyd Eksantalal, $C_{12}H_{18}O$. Aus diesem Grunde muß die Reihe C_{12} als Eksantal-Reihe und die nächst niedere, um 1 Kohlenstoffatom ärmere Reihe C_{11} als Noreksantal-Reihe bezeichnet werden. Beiden Reihen liegt ein tricyclisch gesättigter Kern zugrunde.

Breslau, Technische Hochschule, Ende Mai 1910.

---

266. Arnold Hahn: Fraktioniervorrichtung.

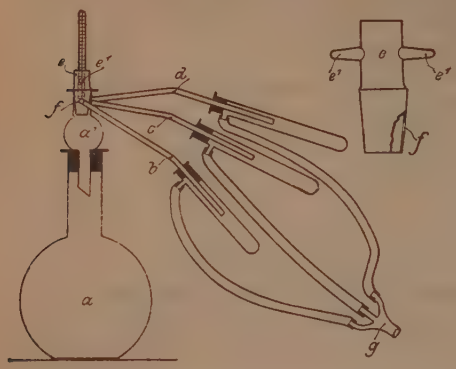
[Mitt. aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 18. Mai 1910.)

Die bisher konstruierten Vorlagen zur fraktionierten Destillation weisen den gleichen Fehler auf: Alle Fraktionen werden durch ein und dasselbe Destillierrohr geleitet und erst hierauf durch entsprechende Einstellung der Vorlage gesondert. Hat also die erste Fraktion das Destillierrohr passiert, so wird die zweite, welche denselben Weg nehmen muß, durch die im Rohr haftenden Reste der vorigen verunreinigt; es tritt zwischen zwei Fraktionen immer ein Zwischenstadium ein, bei dem sich in dem gemeinsamen Destillierrohr ein Gemenge bildet, das — mag man es nun zur vorangegangenen oder zu der nachfolgenden Fraktion fließen lassen — immer Ungenauigkeit und Verunreinigung oder Verluste im Gefolge hat. Außerdem sind die meisten der jetzt im Gebrauch befindlichen Vorlagen für die Vakuumdestillation so gebaut, daß die Behälter, in denen die einzelnen Fraktionen aufgefangen werden, alle einen gemeinsamen Luft- (Dampf-) Raum haben; es können sich also aus der einen Fraktion verdunstete Anteile leicht in der anderen niederschlagen, abgesehen davon, daß das Kondensat im Destillierrohr, bevor es noch in das dafür bestimmte Gefäß der Vorlage tropft, teilweise verdunsten und sich dann gleichfalls in allen Gefäßen kondensieren kann.

Die Vorrichtung, die hier beschrieben werden soll, vermeidet diese Fehler und unterscheidet sich von den bisher bekannten prinzipiell dadurch, daß nicht wie bei diesen das kondensierte Destillat getrennt aufgefangen wird, sondern daß die Scheidung bereits erfolgt, wenn die zu sondernden Flüssigkeiten noch dampfförmig sind.

Die nächstliegende Ausführung dieses Prinzipes läge darin, daß man Destillierkolben gebrauchte, die statt eines einzigen Destillierrohres deren mehrere und zwar nach einander verschließbare besäßen. Mein Apparat stellt nun gleichsam den Hals eines solchen Kolbens vor. Das kugelförmig erweiterte Stück a^1, welches die 3 Destillierrohre b, c, d trägt, kann mit Hilfe eines Stopfens in jeden Kolben eingeführt werden und verwandelt ihn sofort in einen der oben angegebenen Art. Den gewünschten sukzessiven Abschluß der Rohre b, c, d (es können eventuell auch mehr sein) erreichte ich durch den hohlen, mit einer seitlichen Öffnung f versehenen drehbaren Einsatz e. Die aufsteigenden Dämpfe können durch ihn hindurchpassieren und werden in dasjenige Destillierrohr eintreten, vor dem sich die Öffnung f befindet. Der Einsatz e ist nach oben hin offen, um das Einführen des Thermometers zu ermöglichen. e^1, e^1 sind angeschmolzene Glasstücke, die als Handhaben bei der Drehung dienen.



Die drei an den Destillierrohren befindlichen Vorlagen (Saugröhrchen, Destillierkolben usw.) werden mittels dreier kurzer Schläuche mit dem Gabelrohre g verbunden; von diesem führt ein gemeinsamer Schlauch zum Vakuum. Ist eine Fraktion übergegangen, so wird die mit ihr gefüllte Vorlage sofort außer Verbindung mit der Destillation gesetzt, indem man sie 1. durch Drehen des Einsatzes f von dem Kolben mit den destillierenden Flüssigkeiten, 2. durch Zuziehen einer zwischen Vorlage und g am Schlauche angebrachten Klemmschraube vom Vakuum abschließt.

Es ist infolgedessen nicht nötig, alle Vorlagen gleichzeitig zu kühlen, es genügt vielmehr, bloß die gerade in Gebrauch befindliche in Eis oder fließendes Wasser zu stellen.

Die Vorrichtung ermöglicht also ein absolut reines Arbeiten und wird aus diesem Grunde auch bei Destillationen unter gewöhnlichem Drucke Anwendung finden, selbst dann, wenn es sich nicht um Fraktionierung eines Gemisches, sondern nur darum handelt, kleine Mengen einer an und für sich einheitlichen Substanz bei der De-

stillation unter möglichst geringen Verlusten von Vor- und Nachlauf zu trennen.

Der gesetzlich geschützte Apparat wird von der Firma Paul Altmann, Berlin angefertigt.

---

267. Hermann Emde und Ernst Runne: Über die Bildung eines Phenylglykols aus der Ammoniumbase des 1-Phenyl-1-aminopropanols-(2).

(II. Mitteilung über Arylamino-alkohole.)

[Aus dem Chem.-pharm. Institut der Technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 26. Mai 1910.)

Bei der Untersuchung des 1-Phenyl-1-aminopropanols-(2), $C_6H_5.CH(NH_2).CH(OH).CH_3$, auf die Festigkeit der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung[1]) hat sich ergeben, daß sich die entsprechende quartäre Base beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung nach der Gleichung spaltet:

$$C_6H_5.\underset{\underset{N(CH_3)_3.OH}{|}}{CH}.CH(OH).CH_3 = N(CH_3)_3 + C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH_3,$$

sodaß 1.2-Phenyl-methyl-glykol entsteht. Wir haben dabei nur die höher schmelzende β-Form des Glykols erhalten, die ebenso wie die niedriger schmelzende α-Form von Zincke[2]) aufgefunden und neuerdings[3]) eingehender beschrieben worden ist.

Während wir über die weitere Untersuchung des 1-Phenyl-1-aminopropanols-(2) im Zusammenhange mit der des 1-Phenyl-1-aminobutanols-(3) demnächst im »Archiv der Pharmazie« berichten werden, teilen wir die obige Spaltung bereits jetzt mit, weil sie die eigenartige Bildung eines Äthylenoxydes aus der Ammoniumbase des Diphenyl-oxäthylamins, $C_6H_5.CH(NH_2).CH(OH).C_6H_5$, beleuchtet, die kürzlich P. Rabe und J. Hallensleben[4]) beobachtet haben. Bei dem Kochen der quartären Diphenyl-oxäthyl-ammoniumbase in wäßriger Lösung dürfte sich nämlich, analog der oben formulierten Spaltung, zunächst ein Glykol, das Hydrobenzoin, bilden:

$$C_6H_5.\underset{\underset{N(CH_3)_3.OH}{|}}{CH}.CH(OH).C_6H_5 = N(CH_3)_3 + C_6H_5.CH(OH).CH(OH).C_6H_5$$

---

[1]) Arch. d. Pharm. **247**, 130 [1909]; vergl. dort auch 314.

[2]) Diese Berichte **17**, 708 [1884].

[3]) Th. Zincke und K. Zahn, diese Berichte **43**, 849 [1910].

[4]) Diese Berichte **43**, 884 [1910].

aus dem dann durch Wasserabspaltung Diphenyl-äthylenoxyd, $C_6H_5.\overset{O}{\overset{\frown}{CH.CH}}.C_6H_5$, entsteht.

1-Phenyl-propanol-(2)-1-trimethylammonium.

Wie das 1-Phenyl-1-aminopropanol-(2), so enthält auch die entsprechende quartäre Ammoniumbase zwei ungleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome, und von beiden Verbindungen sind daher vier optisch-aktive und zwei spaltbare inaktive Formen möglich. In der Hoffnung, die beiden racemischen Formen zu erhalten, haben wir die unten beschriebenen Salze der quartären Ammoniumverbindung hergestellt, und wenn auch nur in bescheidenen Mengen, fraktioniert krystallisiert; wir sind jedoch stets nur einer Form begegnet.

Jodid, $C_6H_5.CH[N(CH_3)_3.J].CH(OH).CH_3$. 1 Mol. 1-Phenyl-1-aminopropanol-(2) wurde in 4.5 Molen Jodmethyl gelöst; das Kölbchen war an einen Rückflußkühler angeschlossen. Bald nach der Lösung geriet das Gemisch ins Sieden; beim Erkalten erstarrte es zum größten Teile. Das Reaktionsprodukt wurde mit möglichst wenig Wasser in einen Scheidetrichter übergeführt und mit 60-prozentiger Kalilauge und Äther geschüttelt. Die Basen, die der Äther aufgenommen hatte, wurden von neuem methyliert usw. Das quartäre Ammoniumjodid ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert aus Alkohol in harten derben Krystallen. Schmp. 176—177°.

0.2857 g Sbst.: 0.2093 g AgJ, 0.1984 g Sbst.: 0.1452 g AgJ.

$C_{12}H_{20}ONJ$. Ber. J 39.54. Gef. J 39.60, 39.56.

Das Chlorid wurde aus dem Jodid durch Umsetzen mit feuchtem Silberchlorid bereitet. Es krystallisiert aus Wasser in glashellen, länglichen Tafeln mit 1 Mol. Wasser, das bei Wasserbadtemperatur abgegeben wird. Das wasserhaltige Salz schmilzt bei 138—139°, das wasserfreie bei 196—197°.

1.0148 g wasserhaltige Sbst. verloren bei 98° 0.0728 g. — 1.0058 g Sbst. verloren 0.0720 g. — 0.2590 g Sbst.: 0.1482 g AgCl.

$C_{12}H_{20}ONCl + H_2O$. Ber. H_2O 7.28, Cl 14.32.
Gef. » 7.16, 7.17, » 14.15.

0.2540 g wasserfreie Sbst.: 0.1591 g AgCl. — 0.2074 g Sbst.: 0.1281 g AgCl.

$C_{12}H_{20}ONCl$. Ber. Cl 15.44. Gef. Cl 15.49, 15.27.

Das Chlorplatinat ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert gut daraus. Es zersetzt sich bei 233—234° unter Schwärzung und Schäumen.

0.2965 g Sbst.: 0.0724 g Pt. — 0.2040 g Sbst.: 0.0494 g Pt.

$C_{24}H_{40}O_2N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 24.48. Gef. Pt 24.42, 24.22.

Das Chloraurat ist schwerer löslich als das Chlorplatinat, in siedendem Wasser etwa 1 : 100. Es krystallisiert aus heißem Wasser in langen Einzel-

nadeln und schmilzt bei 151.5° ohne Zersetzung, die erst bei etwa 220° eintritt.

0.2408 g Sbst.: 0.0894 g Au. — 0.2007 g Sbst.: 0.746 g Au.

$C_{12}H_{20}ONCl_4Au$. Ber. Au 36.98. Gef. Au 37.13, 37.17.

1.2-Phenyl-methyl-glykol-(β) aus der quartären Ammoniumbase: Aus 15 g des quartären Jodids wurde mit Silberoxyd eine wäßrige Lösung der freien Base bereitet. Schon in der Kälte roch sie nach Trimethylamin, und beim Eindampfen auf dem Wasserbade schieden sich Öltropfen ab. Um die Spaltung vollständig zu machen, haben wir die Lösung aus einem Fraktionierkölbchen bis auf einige Kubikzentimeter abdestilliert. Der Rückstand bildete eine gelbliche wäßrige Schicht. auf der Öltropfen schwammen. Diese wurden mit Äther aufgenommen und die wäßrige Schicht bis zur Zersetzung destilliert. Dem Destillate wurde mit Äther das darin enthaltene Phenylmethylglykol entzogen. An basischen Bestandteilen enthielt es nur Trimethylamin, das als Platindoppelsalz, Zersetzungspunkt 226°, analysiert wurde.

0.2008 g Sbst.: 0.0735 g Pt. — 0.0886 g Sbst.: 0.0324 g Pt.

$C_6H_{30}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 36.92. Gef. Pt 36.60, 36.57.

Die ätherischen Lösungen wurden über Chlorcalcium getrocknet und hinterließen beim Abdestillieren 1.2 g Phenylmethylglykol als sehr wohlriechendes, zähes Öl, das bald zu glashellen Tafeln erstarrte. Der Schmelzpunkt lag bei 92°, nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 93—94°. Zincke (l. c.) gibt für die β-Form des 1.2-Phenylmethylglykols 92—93° an.

0.1785 g Sbst.: 0.4682 g CO_2, 0.1350 g H_2O. — 0.1887 g Sbst.: 0.4900 g CO_2, 0.1346 g H_2O.

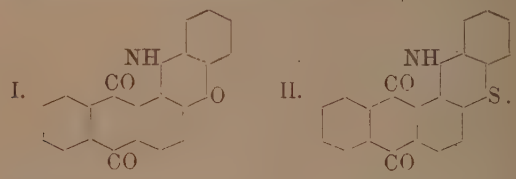
$C_9H_{12}O_2$. Ber. C 71.01, H 7.95.
Gef. » 71.54, 70.82, » 8.46, 7.98.

Sonstige stickstofffreie Spaltprodukte konnten nicht nachgewiesen werden; ein beträchtlicher Teil der quartären Ammoniumbase war bei der oben beschriebenen Destillation verharzt.

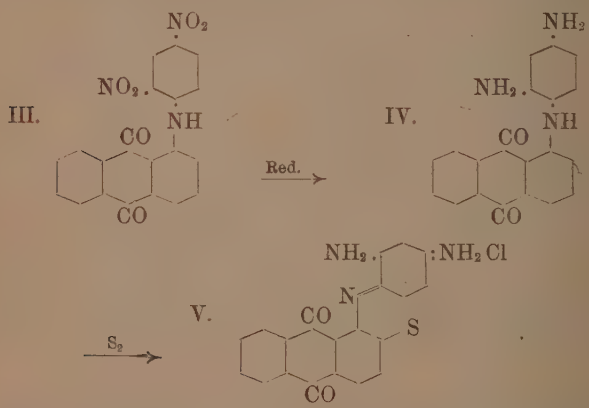
268. Ed. Laubé und J. Libkind: Versuche zur Darstellung von Thiazin-Farbstoffen der Anthrachinon-Reihe. V.

(Eingegangen am 25. Mai 1910.)

In verschiedenen Patentschriften[1]) wurde die Darstellung von Oxazinen der Anthrachinon-Reihe (Formel I) beschrieben, hingegen war bis jetzt nichts bekannt über die in verschiedener Richtung viel interessanteren Thiazinderivate (Formel II):



Als Ausgangsmaterial diente uns die aus Halogenbenzol und 1- resp. 2-Amido-anthrachinon[2]) dargestellten reinen Anilidoanthrachinonderivate. Nach verschiedenen Vorversuchen mit dem 1- resp. 2-Anilidoanthrachinon entschlossen wir uns, die Arbeit mit dem 2'.4'-Diamido-1- resp. 2-Anilido-anthrachinon auszuführen, da diese scheinbar leichter reagierten:



Wie es sich nun im Verlaufe der Untersuchungen herausstellte, reagiert die 1-Verbindung verhältnismäßig leicht; die 2-Verbindung liefert verschiedene Produkte und nur ganz wenig eines schwefelhaltigen Körpers, was mit den bisherigen Erfahrungen über Substi-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 141575 und Nr. 153517.

[2]) Diese Berichte **40**, 3562 [1907]; **41**, 3874 [1908].

tutionen in der Anthrachinonreihe übereinstimmt. Ferner möchte ich hier noch bemerken, daß bei der Kondensation mit Schwefel der Analyse nach eine Amidogruppe abgespalten wurde, und daß die basischen Eigenschaften dieser Thiazinderivate stark zurückgedrängt sind, was vielleicht durch die Größe des Moleküls zu erklären ist, oder aber durch eine andere Bindung des Schwefelatoms. Aus diesem Grunde ist es vielleicht fraglich, ob diese Verbindungen wahre Thiazinfarbstoffe sind, obwohl die gefundenen Analysenzahlen darauf schließen lassen.

2'.4'-Dinitro-1-anilido-anthrachinon[1]) (Formel III).

20 g 1-Amidoanthrachinon und 15 g 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol wurden mit Kupferacetat oder Kupferpulver in Nitrobenzollösung ca. 4—6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man filtriert heiß und bläst hierauf das Nitrobenzol mit Dampf ab. Den Rückstand haben wir einige Male mit heißem Alkohol ausgezogen, um den Rest des Nitrobenzols und des Chlordinitrobenzols zu entfernen, und hierauf aus Eisessig umkrystallisiert. Schöne, braune, seidenglänzende Nädelchen. Schmp. 341° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, besser in Eisessig und Pyridin, sehr leicht in heißem Anilin, Nitrobenzol, Dimethylamin. In konzentrierter Schwefelsäure grün, beim Erwärmen braun.

0.1418 g Sbst.: 0.3202 g CO_2, 0.0390 g H_2O. — 0.1994 g Sbst.: 0.4514 g CO_2, 0.0538 g H_2O.

$C_{20}H_{11}O_6N_3$. Ber. C 61.70, H 2.83.
Gef. » 61.55, 61.74, » 3.08, 3.02.

2'.4'-Dinitro-2-anilido-anthrachinon.

Analog dem Vorhergehenden wurden 20 g 2-Amidoanthrachinon, 15 g 2.4-Dinitro-1-chlorbenzol, 2 g Kaliumcarbonat und 2 g Kupferacetat in 150 g Nitrobenzol 4—6 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wurde filtriert und mit heißem Nitrobenzol nachgewaschen. Aus dem kalten Nitrobenzol krystallisiert das Produkt in feinen Nädelchen und beim raschen Abkühlen in Flocken aus. Diese werden abfiltriert, mit kaltem Nitrobenzol nachgewaschen und zur Entfernung des letzteren mit heißem Alkohol ausgezogen und dann getrocknet. Leicht löslich in heißem Pyridin; krystallisiert beim Erkalten ebenfalls in schönen, gelben, seidenglänzenden Nädelchen aus. Schmp. 275° (korr.).

---

[1]) Vergl. Frz. P. Nr. 362140. Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. D. R.-P. Nr. 175069.

0.1807 g Sbst.: 0.4079 g CO_2, 0.0524 g H_2O.

$C_{20}H_{11}O_6N_3$. Ber. C 61.70, H 2.83.
Gef. » 61.56, » 3.25.

Ziemlich leicht löslich in heißem Pyridin, schwer in kaltem. In konzentrierter Schwefelsäure rotviolett, in der Durchsicht blau.

2′.4′-Diamido-1-anilido-anthrachinon (Formel IV).

15 g Dinitro-anilido-anthrachinon wurden mit 70 g Natriumsulfid und 400 g Wasser 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde filtriert, die Krystalle mit heißem Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Ziemlich löslich mit rotvioletter Farbe. Krystallisiert in kleinen, undeutlichen Krystallen von rotvioletter Farbe, mit rotviolettem, metallischem Strich auf glasiertem Porzellan. Löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. Leicht löslich in Eisessig, Nitrobenzol, Pyridin, schwer in Chloroform und Xylol. Schmelzpunkt über 350°. Färbt Baumwolle in der Küpe violett ähnlich den Färbungen des Dianthrachinonyl-*p*-phenylendiamins.

0.1675 g Sbst.: 0.4455 g CO_2, 0.0770 g H_2O.

$C_{20}H_{15}O_2N_3$. Ber. C 72.95, H 4.56.
Gef. » 72.54, » 5.15.

2′.4′-Diamido-2-anilido-anthrachinon.

15 g Dinitroprodukt wurden auf gleiche Weise reduziert. Die Natriumsulfidlösung ist nach dem Abfiltrieren grasgrün und scheidet beim Kochen an der Luft kleine Mengen eines Farbstoffes ab. Das Reduktionsprodukt wurde mit heißem Wasser gewaschen, bis dies farblos ablief. Braunes Pulver. Löslich in Eisessig mit gelbbrauner Farbe und krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in schwarzen Nadeln mit braunrotem Strich auf Porzellan. Die Krystalle halten gerne einen Teil des Eisessigs zurück und schmelzen dann beim Trocknen im Trockenschrank bei 110°. In konzentrierter Schwefelsäure blauviolett löslich, beim Erwärmen im Wasserbade grasgrün. Sehr schwer löslich in Chloroform, Benzol, Toluol mit gelber Farbe, sehr leicht dagegen in Pyridin, Nitrobenzol, Anilin mit gelbroter Farbe. Kocht man die Krystalle aus Eisessig mit Alkohol, so sintern sie nicht mehr im Trockenschrank. Löst sich zum Teil in heißer, konzentrierter Salzsäure und fällt beim Erkalten in rotbraunen Flocken aus. Ausbeute ca. 12 g. Schmp. 255°.

0.1895 g Sbst.: 0.5015 g CO_2, 0.0766 g H_2O.

$C_{20}H_{15}O_2N_3$. Ber. C 72.95, H 4.56.
Gef. » 72.18, » 4.53.

1-Anthrathiazin, Schwefelfarbstoff aus 2'.4'-Diamido-1-anilido-anthrachinon

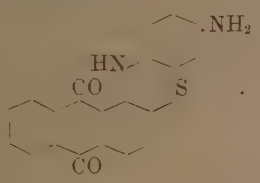
10 g 2'.4'-Diamido-1-anilido-anthrachinon, 20 g Schwefelblumen und 50—60 g Natriumsulfid wurden ca. 6 Stunden auf 150—200° in einem offenen Kolben im Ölbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Wasser aufgekocht, filtriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Zur Entfernung des noch zurückgebliebenen Schwefels wurde mit Schwefelammonium mehrmals ausgekocht und hierauf durch Kochen mit Alkohol von einer kleinen Menge eines darin löslichen Farbstoffes befreit. Durch warmes Pyridin wurde das noch eventuell vorhandene Ausgangsmaterial, das darin sehr leicht löslich ist, entfernt. Es kann ohne weiteres zu einer neuen Operation verwendet werden. Das Produkt wurde zuletzt durch Reduzieren mit Hydrosulfit und Alkali und Wiederausfällen gereinigt. Färbt Baumwolle in sehr echten grünen Tönen an. Je nach den Bedingungen, unter denen die Erhitzung vorgenommen wurde, verbleibt eine kleinere oder größere Menge eines Farbstoffes in der Natriumsulfidlösung gelöst und fällt beim Kochen derselben an der Luft aus.

Es ist sehr schwer, die letzten Mengen Schwefel zu entfernen und ein analysenreines Produkt darzustellen.

0.2045 g Sbst.: 0.1495 g $BaSO_4$. — 0.1305 g Sbst.: 8.9 ccm N (13°, 722 mm).

$C_{20}H_{12}O_2N_2S$. Ber. S 9.30, N 8.14.
Gef. » 10.04, » 7.8.

Das 2'.4'-Diamido-1-anilido-anthrachinon dürfte der Analyse nach unter Abspaltung einer Amidogruppe und unter Anlagerung eines Schwefelatoms in einen schwefelhaltigen Anthrachinonfarbstoff übergegangen sein vom folgenden Typus:



Schwefelhaltiger Farbstoff aus dem 2'.4'-Diamido-2-anilido-anthrachinon.

Auf gleiche Weise wie der vorhergehende dargestellt. Das Schwefelatom tritt hier weit schwieriger ein, und die Ausbeuten sind viel geringer. Ein großer Teil des Farbstoffes bleibt in der Natriumsulfidlösung gelöst, die Bindung des Schwefels findet demnach hier in einer an-

deren Richtung statt. Die Lösung des Farbstoffes in Natriumsulfid färbt Baumwolle direkt in echten, schön braunen Tönen an.

Die Versuche mußten hier unterbrochen werden wegen des Eintritts des einen von uns in die Technik.

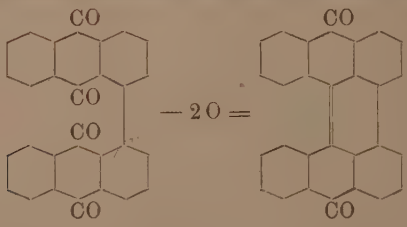
Genf, den 23. Mai 1910. Universitätslaboratorium.

269. Roland Scholl und Johannes Mansfeld: *meso*-Benzdianthron (Helianthron), *meso*-Naphthodianthron, und ein neuer Weg zum Flavanthren.

[15. Mitteilung über Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe[1])].

(Eingegangen am 27. Mai 1910.)

Die Beschäftigung mit 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl, dem Ausgangsprodukt für die Synthesen des Flavanthrens[2]) und Pyranthrons[3]), hat uns wiederholt nach Mitteln fahnden lassen, diese u. a. in der Kupferschmelze des 2-Methyl-1-jodanthrachinons entstehende Verbindung in einfacher Weise von Kupferjodür und unverändertem Kupfer zu trennen. Unter anderem versuchten wir auch, durch Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Lösungsmittel zum Ziele zu gelangen, mußten aber hierbei die zunächst enttäuschende Beobachtung machen, daß das Dimethyldianthrachinonyl vollkommen verändert und in eine in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe lösliche Verbindung verwandelt wird. Indem wir dieser Erscheinung am 1.1'- oder α-Dianthrachinonyl nachgingen, an dem wir dieselbe Beobachtung machen konnten, wie an der methylierten Verbindung, gelang es uns alsbald, das Umwandlungsprodukt in reiner Form zu isolieren und durch Ermittlung seiner Zusammensetzung seine Entstehungsweise aufzuklären. Dabei stellten wir fest, daß Kupferpulver bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich leicht in der Weise reduzierend auf α-Dianthrachinonyl einwirkt, daß dieses unter Verlust zweier Sauerstoffatome in ein Zweikernchinon übergeht, entsprechend dem Reaktionsschema:

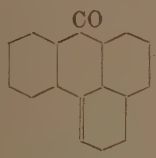


[1]) 14. Mitteilung, diese Berichte **43**, 512 [1910].

[2]) Diese Berichte **40**, 1691 [1907]. [3]) Diese Berichte **43**, 346 [1910].

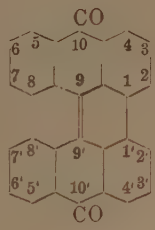
Die bemerkenswerteste Eigenschaft des so schon vor 4 Jahren von uns erhaltenen, aber bisher nur kurz beschriebenen[1]) Kondensationsproduktes ist, daß es, selbst von gelber Farbe, beim Erwärmen mit alkalischer Natriumhydrosulfitlösung eine smaragdgrüne Küpe gibt, deren Anfärbungen auf ungebeizter Baumwolle an der Luft wieder in Gelb verwandelt werden. Im Hinblick auf diese gelben Färbungen haben wir den Farbstoff seinerzeit als Helianthron bezeichnet[2]). Da aber an Namen, die über die Konstitution keinen Aufschluß geben, in der Anthracen-Chemie kein Mangel besteht, halten wir es für angebracht, dem neuen Kondensationsprodukt einen seiner Konstitution angepaßten Namen zu geben. In Anlehnung an die Bezeichnung Benzanthron für die vor einigen Jahren von O. Bally und R. Scholl[3]) erhaltene Verbindung der Formel I nennen wir die neue Verbindung (II), indem wir zur Kennzeichnung der Kohlenstoffatome dieselben Zahlen benutzen wie beim α-Dianthrachinonyl, 1.9-1'.9'- oder *meso*-Benzdianthron.

I.



Benzanthron

II.



1.9-1'.9'- oder *meso*-Benzdianthron

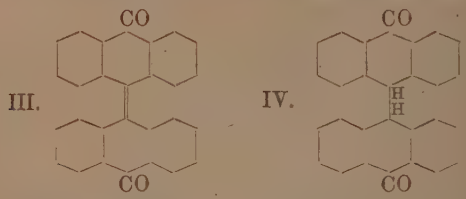
---

[1]) Verhandlungen deutscher Naturforscher und Ärzte 1906, Stuttgart, Bd. II, 1, 129 und Bericht in der Chemiker-Zeitung **30**, 968 [1906]; D. R.-P. 190799, 195076, 197933.

[2]) Die später von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in D. R.-P. 190656 vom 16. 10. 1906 und den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. zu Elberfeld in den D. R.-P. 205422 vom 28. 11. 1906 und 203436 vom 29. 11. 1906 (vergl. auch D. R.-P. 194197 vom 13. 12. 1906 und D. R.-P. 201542 vom 21. 2. 1907) niedergelegten Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen durch Reduktion von Anthrachinon und Anthrachinonderivaten mittels Metallen und konzentrierter Schwefelsäure beruhen wahrscheinlich auf ähnlichen Vorgängen, wie die Bildung des Helianthrons. Die direkte Umwandlung von Ketonen in Äthylenkörper ist übrigens auch mit anderen Reduktionsmitteln wiederholt durchgeführt worden (Willstätter und Goldmann, diese Berichte **39**, 3765 [1906], wo auch Zusammenstellung der Literatur; siehe auch im experimentellen Teil dieser Arbeit).

[3]) Diese Berichte **38**, 194 [1905].

meso-Benzdianthron ist ein höher kondensiertes Derivat des im letzten Jahre von H. Meyer[1]) und von Padowa[2]) beschriebenen Zweikernchinons der Formel III, das von Decker[3]) als Bianthron bezeichnet worden ist. Da dieser Name, nur in wenig anderer Fassung — als Dianthron —, früher von Dimroth[4]) zur Bezeichnung des Diketons der Formel IV verwendet worden ist, das Be-



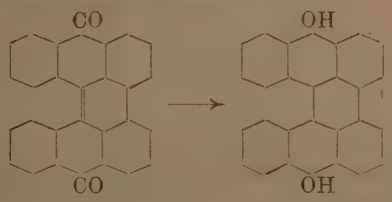
Dianthron [Bianthron] 9.9'-Dihydrodianthron [Dianthron]

stehenbleiben dieser 2 Namen neben einander aber notwendigerweise zu Verwechslungen führen müßte, wollen wir den Namen Dianthron oder Bianthron in Zukunft für das Zweikernchinon (III) allein benutzen. Das Dimrothsche Diketon (IV) wäre also künftighin als 9.9'-Dihydro-dianthron zu bezeichnen, womit sich auch Hr. O. Dimroth einverstanden erklärt hat.

Wenn man Betrachtungen über die Natur der grünen Küpe des *meso*-Benzdianthrons anstellt, erkennt man leicht, daß sich dieser Farbstoff in seinem Verhalten gegen alkalisches Hydrosulfit von Indanthren, Flavanthren und Pyranthron unterscheiden muß. Die drei letzteren enthalten zwei von einander unabhängige, den beiden am Aufbau der Molekeln beteiligten Anthrachinonkernen entsprechende Chromophore, Indanthren zwei Chinon-, Flavanthren zwei Chinonimid-, Pyranthron zwei Chinomethan-Chromophore. Dementsprechend sollten alle drei mit alkalischem Hydrosulfit zwei verschiedene Küpensäuren bilden können, je nachdem 2 oder 4 Atome Wasserstoff aufgenommen werden und einer oder zwei Kerne vom Anthrahydrochinon-Typus entstehen. In der Tat kennen wir eine blaue Küpe (Dihydroindanthren) und eine braune Küpe (Tetrahydroindanthren) des Indanthrens[5]), eine blaue (Dihydroflavanthren) und eine braune Küpe (α-Tetrahydroflavanthren) des Flavanthrens[6]). Zwei Pyranthronküpen sind allerdings nicht bekannt, aber nur, weil dieser Farbstoff, viel leichter reduzierbar als Indanthren und Flavanthren, durch alkalisches Hydrosulfit

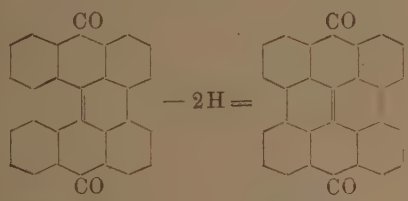
[1]) Diese Berichte **42**, 143 [1909]; Monatsh. f. Chem. **30**, 165 [1909].
[2]) Compt. rend. **148**, 290 [1909]. [3]) Ann. d. Chem. **362**, 323 [1908].
[4]) Diese Berichte **34**, 222 [1901].
[5]) Diese Berichte **36**, 3428 [1903]. [6]) Diese Berichte **41**, 2304 [1908].

sofort in ein Tetrahydropyranthron (fuchsinrote Küpe) verwandelt wird[1]). Im Gegensatz zu diesen 3 Farbstoffen enthält *meso*-Benzdianthron die beiden Chromophore in konjugierter Lage, ähnlich wie Diphenochinon. Die Folge davon muß sein, daß sich hier nur eine einzige Reduktionsstufe von Anthrahydrochinon-Typus und zwar nur in Form einer Dihydroverbindung bilden kann:



Dem entspricht die Tatsache, daß *meso*-Benzdianthron nur eine einzige — grüne — Küpe gibt, aus welcher durch *p*-Brombenzoylchlorid ein Di-*p*-brombenzoyl-dihydro-*meso*-benzdianthron entsteht.

Wird *meso*-Benzdianthron mit wasserfreiem Aluminiumchlorid etwa $^3/_4$ Stunden auf 140—145° erhitzt, so verwandelt es sich unter Verlust zweier Wasserstoffatome quantitativ in ein noch höher kondensiertes Derivat des Dianthrons,



1.9-1'.9'- oder *meso*-Benzdianthron — 1.9.8-1'.9'.8'- oder *meso*-Naphthodianthron

das wir in sachgemäßer Weiterentwicklung des bei der Wahl des Namens Benzdianthron benutzten Grundgedankens als 1.9.8-1'.9'.8'- oder *meso*-Naphthodianthron bezeichnen. Dieses kompakte Zweikernchinon läßt sich durch alkalisches Natriumhydrosulfit allein nicht in Lösung bringen, langsam dagegen durch nachträglichen Zusatz von Zinkstaub unter Bildung einer orange- bis fleischroten Küpe, die ungebeizte Baumwolle orangerot anfärbt. Diese Färbung wird an der Luft in Gelb verwandelt.

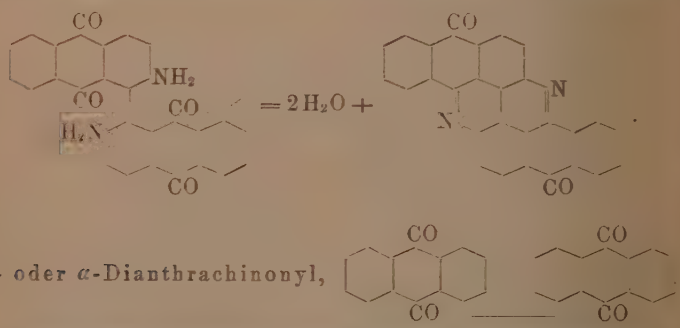
Daß Aluminiumchlorid in obigem Sinne Wasserstoff abspalten und aromatische Kerne verknüpfen kann, ist nicht neu. Es sei daran

[1]) Diese Berichte **43**, 346 [1910].

erinnert, daß Naphthalin beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid z. T. in β-β'-Dinaphthyl verwandelt wird[1]), ferner an die Umwandlung von 2-Amidoanthrachinon durch Backen mit Aluminiumchlorid in Flavanthren[2]). Daß es aber in der oben geschilderten glatten Weise diese Wirkung zu entfalten vermag, dürfte bisher nicht bekannt gewesen sein. Es sollen demnächst weitere Beispiele für diese Wirkungsweise mitgeteilt werden, aus denen hervorgeht, daß wasserfreies Aluminiumchlorid mit sehr gutem Erfolg häufig zur Verknüpfung aromatischer Kerne verwendet werden kann in Fällen, wo man bisher Bleioxyd bei hohen Temperaturen benutzte.

Das 1.1'- oder α-Dianthrachinonyl ist uns schließlich noch Ausgangspunkt für einen neuen Weg zum Flavanthren geworden. Bei seiner Nitrierung erhielten wir ein Gemisch von Dinitroderivaten, deren Reduktion mittels Schwefelkalium uns Flavanthren, freilich nur in Spuren, aber bei den charakteristischen Eigenschaften des Farbstoffs leicht identifizierbar, in die Hände spielte.

Bei der Nitrierung muß also auch das bisher unbekannte 2.2'-Dinitro-1.1'-dianthrachinonyl entstanden sein, welches dann bei der Reduktion zur Bildung des bekanntlich spontan in Flavanthren übergehenden 2.2'-Diamino-1.1'-dianthrachinonyls[3]) Veranlassung gibt:



1.1'- oder α-Dianthrachinonyl,

Das Ausgangsmaterial bildete ein uns von der Badischen Anilin- und Sodafabrik freundlichst zur Verfügung gestelltes 1-Amidoanthrachinon, das aus Anthrachinon-1-sulfosäure mittels Ammoniak gewonnen war und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 245—246° schmolz. Es wurde im wesentlichen nach dem später

[1]) Roux, Ann. chim. phys. [6] **12**, 294, 306 [1887]; Wegscheider, diese Berichte **23**, 3200 [1890]; Homer, Chem. Zentralbl. **1907**, II, 66.

[2]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 136015 (R. Bohn).

[3]) R. Scholl und J. Mansfeld, diese Berichte **40**, 1699 [1907].

von Laubé[1]) veröffentlichten Verfahren diazotiert und in die Jodverbindung verwandelt. Wir machten dabei die Beobachtung, daß Anthrachinon-1-diazoniumsulfat in verdünnter Schwefelsäure schwer löslich ist und sich aus wäßriger Lösung durch verdünnte Schwefelsäure in hellgelben Krystallblättchen ausfällen läßt. Die Jodverbindung haben wir nach dem Fr. Ullmannschen Verfahren[2]) in das Dianthrachinonyl verwandelt. Es ist aber wahrscheinlich, daß man letzteres mit besseren Ausbeuten nach den neuerdings bekannt gewordenen Methoden direkt aus dem Diazoniumsalz wird erhalten können[3]).

15 g 1-Jodanthrachinon werden mit 12 g Kupferpulver innig zerrieben und in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre im Metallbade auf 210° erhitzt, dann die Temperatur langsam bis 275° gesteigert und etwa 10 Minuten auf dieser Höhe gehalten. Die erkaltete Reaktionsmasse wird fein gepulvert und zur Entfernung leicht löslicher Verunreinigungen einige Stunden mit 30 ccm kaltem Benzol stehen gelassen, dann der Rückstand erschöpfend mit siedendem Xylol extrahiert. Die so erhaltenen Lösungen werden stark konzentriert und scheiden dann beim Erkalten das 1.1'-Dianthrachinonyl in gelben bis braungelben Krystallen aus. Zur Trennung des Dianthrachinonyls von Kupfer und Kupferjodür kann man auch, wie beim Dimethyldianthrachinonyl angegeben[4]), alkalisches Natriumhydrosulfit oder verdünnte Salpetersäure benutzen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 20% vom angewandten 1-Amidoanthrachinon. Die Verbindung wurde für die Analyse 2-mal aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert und bei 170° getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 340—345°.

0.1117 g Sbst.: 0.3322 g CO_2, 0.0382 g H_2O.

$C_{28}H_{14}O_4$. Ber. C 81.16, H 3.38.
Gef. » 81.11, » 3.79.

Tetrabom-1.1'-dianthrachinonyl.

1.1'-Dianthrachinonyl wird in siedendem Eisessig und bei Gegenwart von Jod auch bei beträchtlichem Überschusse von Brom äußerst langsam bromiert.

Nach 72-stündigem Erhitzen enthielt das Rohprodukt nur 5.4% Brom. Glatt erfolgt dagegen die Bromierung bei 48-stündigem Erhitzen von 1.1'-Dianthrachinonyl (0.5 g) mit überschüssigem Brom (3 ccm) und wenig Jod

---

[1]) Diese Berichte **40**, 3566 [1907]; vergl. Kačer und Scholl, diese Berichte **37**, 4185 [1904].

[2]) Ann. d. Chem. **332**, 38 [1904].

[3]) Scholl und Kunz, diese Berichte **40**, 1697 [1907] und D. R.-P. 215006 der Badischen Anilin- und Sodafabrik [1908].

[4]) Scholl, diese Berichte **40**, 1696 [1907].

im Bombenrohre bei 100°. Das Rohprodukt wurde durch Waschen mit Bisulfitlösung von anhaftendem Brom befreit und aus Eisessig umkrystallisiert: Dunkle Krystallnadeln.

0.2344 g Sbst.: 0.2393 g AgBr.

$C_{28}H_{10}O_4Br_4$. Ber. Br 43.83. Gef. Br 43.45.

Nitrierung des 1.1'-Dianthrachinonyls und Bildung von Flavanthren.

Wird 1.1'-Dianthrachinonyl mit einer etwa gleichteiligen Mischung von gewöhnlicher konzentrierter (spez. Gew. 1.42) und stärkster Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) kurz zum Sieden erhitzt, das Nitrierungsprodukt durch Wasser ausgefällt und durch Kochen mit Natriumsulfid reduziert, so erhält man ein Reduktionsprodukt welches unter anderem *Flavanthren* enthält. Durch Erwärmen mit alkalischem Natriumhydrosulfit entsteht nämlich eine rote Lösung, aus welcher ungebeizte Baumwolle schwach blau angefärbt wird. Und diese Färbung geht an der Luft in Flavanthrengelb über. In dem Nitrierungsprodukt muß also eine kleine Menge *2.2'-Dinitro-1.1'-dianthrachinonyl* enthalten sein. Durch die Reduktion wird es in *2.2'-Diamido-1.1'-dianthrachinonyl* und dieses unmittelbar darauf unter Abspaltung zweier Mol. Wasser in Flavanthren verwandelt.

Das 2.2'-Dinitro-1.1'-dianthrachinonyl haben wir nicht isolieren können, da es in zu geringer Menge entsteht. Der Hauptsache nach entstehen zu etwa gleichen Teilen zwei andere isomere

Dinitro-1.1'-dianthrachinonyle,

die durch verschiedene Löslichkeit in Eisessig ausgezeichnet und dadurch leicht von einander trennbar sind. Zu ihrer Darstellung wurden 3 g 1.1-Dianthrachinonyl mit 180 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.42 neun Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach etwa 3 Stunden tritt klare Lösung ein. Das durch Wasser gefällte Nitrierungsprodukt wird durch siedenden Eisessig in die beiden von uns als α- und β-Verbindung unterschiedenen Isomeren getrennt.

Dinitro-1.1-dianthrachinonyl (α-Verbindung).

Gelbes, in siedendem Eisessig unlösliches Pulver, schmilzt oberhalb 360°.

0.1549 g Sbst.: 7.3 ccm N (16°, 774 mm).

$C_{28}H_{12}O_8N_2$. Ber. N 5.56. Gef. N 5.67.

Wird der Körper mit Natriumsulfid (aus 10-prozentiger Natronlauge) 20 Minuten zum Sieden erhitzt, so entsteht die entsprechende Amidoverbindung, das *Diamido-1.1'-dianthrachinonyl (α-Verbindung)* als leuchtend rotes Pulver.

0.1723 g Sbst.: 9.1 ccm N (21°, 767 mm).

$C_{28}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 6.31. Gef. N 6.19.

Sein leuchtendes Rot macht es wahrscheinlich, daß sich die beiden Amidogruppen — also auch die Nitrogruppen der (α)-Dinitroverbindung — in α-Stellungen der Anthrachinonkerne befinden, also in den Stellungen 4.4'.

Dinitro-1.1'-dianthrachinonyl (β-Verbindung). Gelbes, in siedendem Eisessig lösliches Pulver; zersetzt sich bei 240°.

0.1620 g Sbst.: 8.0 ccm N (19°, 776 mm).

$C_{28}H_{12}O_8N_2$. Ber. N 5.56. Gef. N 5.89.

Die entsprechende Amidoverbindung, das Diamido-1.1'-dianthrachinonyl (β) erhält man als dunkelbraunrotes Pulver in derselben Weise wie die α-Verbindung. Seine Farbe ähnelt mehr der des 2-Aminoanthrachinons. Die Aminogruppen befinden sich also wahrscheinlich in den β-Stellungen der Anthrachinonkerne, worunter aber die 2.2'-Stellungen auszunehmen sind, da die Verbindung sonst leicht in Flavanthren übergehen müßte, was nicht der Fall ist.

Durch Diazotieren der Diamido-1.1'-dianthrachinonyle und Kuppeln mit β-Naphthol erhält man dunkelrote Azofarbstoffe, deren einer vielleicht als Diphthaloylderivat eines entsprechenden Benzidin-Azofarbstoffs zu betrachten ist.

Umwandlung des 1.1'-Dianthrachinonyls in 1.9.1'.9'- oder *meso*-Benzdianthron.

Diese Umwandlung läßt sich durch saure und alkalische Reduktionsmittel bewerkstelligen, z. B. Zinkstaub mit Eisessig bei 60—70°, Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure bei 150°, Zinkstaub mit geschmolzenem Chlorzink bei 280—290°, alkoholisches Kali bei 200°[1]). Das beste Mittel ist Kupferpulver mit konzentrierter Schwefelsäure. Man verfährt damit folgendermaßen:

1 Tl. α-Dianthrachinonyl wird in 30 Tln. konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 1 Tl. Kupferpulver (»Naturkupfer C« von B. Ullmann, Fürth) hinzugefügt. Die gelbbraune Lösung wird durch den Kupferzusatz fast sofort dunkelgrün. Es wird einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur oder besser 20 Minuten bei 40—50° turbiniert, dann sofort auf Eis und Wasser gegossen, filtriert und der Farbstoff aus dem getrockneten, kupferhaltigen Rückstand mit siedendem Xylol erschöpfend ausgezogen[2]). Auch kann man ihn durch Erwärmen mit

[1]) Über die Einzelheiten s. Joh. Mansfeld, Inauguraldissertation, Zürich 1907.

[2]) Bei höherer Temperatur und zu langer Einwirkung des Reduktionsmittels entsteht nebenher eine in Xylol so gut wie unlösliche braune Sulfosäure

alkalischem Hydrosulfit in Lösung bringen und aus dem Filtrat durch Lufteinleiten wieder fällen[1]). Aus den stark konzentrierten Xylollösungen krystallisiert er in gelbbraunen, halbkugeligen Krystalldrusen, nach wiederholtem Umkrystallisieren bei sehr langsamem Erkalten in stahlblauen, hämatitartigen Aggregaten oder bis zentimeterlangen, derben, gezähnten Nadeln. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

An Stelle von Kupfer und mit demselben Erfolg wie dieses läßt sich Nickelpulver für die Reaktion verwenden; weniger gute Resultate erzielt man mit Eisen- oder Magnesiumpulver oder Zinkstaub.

Es ist übrigens nicht nötig, für die Darstellung des Helianthrons von reinem α-Dianthrachinonyl auszugehen. Man kann, wie zuerst Scholl und Sarch festgestellt haben, mit demselben Erfolg die erhitzte Mischung von Kupferpulver mit α-Jodanthrachinon verwenden, welche einen für die Reduktion ausreichenden Überschuß an Kupfer enthält. Dieselbe wird nach dem Erkalten ohne weiteres mit 15 Tln. konzentrierter Schwefelsäure 20 Minuten bei 40—50° turbiniert. Der gebildete Farbstoff steht dem aus reinem α-Dianthrachinonyl an Reinheit nicht nach, und die Ausbeute ist, auf das Jodanthrachinon berechnet, sogar besser als nach dem ersten Verfahren.

Für die Analyse wurde die zweimal aus Xylol krystallisierte Substanz bei 150° getrocknet.

0.1391 g Sbst.: 0.4478 g CO_2, 0.0519 g H_2O. — 0.1128 g Sbst.: 0.3639 g CO_2, 0.0406 g H_2O.

$C_{28}H_{14}O_2$. Ber. C 87.96, H 3.66.
Gef. » 87.80, 87.98, » 4.16, 4.03.

meso-Benzdianthron löst sich in organischen Mitteln ziemlich schwer mit gelber bis braungelber Farbe und grüner Fluorescenz, in konzentrierter Schwefelsäure leicht mit grüner Farbe. Es ist ein Küpenfarbstoff wie Indanthren, Flavanthren und Pyranthron und gibt in amorpher Form, wie man es z. B. durch Fällen aus konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser erhält, mit alkalischem Natriumhydrosulfit bei 70° eine grüne Küpe. In krystallinischer Form läßt es sich nur schwer verküpen. Man färbt die ungebeizte Baumwolle am besten aus der kalten Küpe, da die Färbungen durch heißes, alkalisches Hydrosulfit wieder abgezogen werden. An der Luft gehen die grünen Färbungen in Gelb über, das durch kurzes Erhitzen der Faser mit Bromwasser infolge der Bromierung des Farbstoffs vertieft und in ein flavanthrenähnliches Goldgelb verwandelt wird.

In konzentrierter Schwefelsäure wird *meso*-Benzdianthron bei längerem Verweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verändert, wahrschein-

[1]) Vergl. Scholl, diese Berichte **40**, 1696 [1907].

lich oxydiert und sulfoniert, mit rauchender Säure von etwa 8% Anhydridgehalt bei 150° unter gleichzeitigem Übergang der grünen Lösungsfarbe über Blau nach Rot in wenigen Minuten in schwer lösliche Sulfosäuren verwandelt, die aus heißer, wäßriger Suspension Wolle gelb anfärben, sich aber wahrscheinlich nicht mehr vom *meso*-Benzdianthron, sondern von dem unten beschriebenen *meso*-Naphthodianthron ableiten.

Beim Erhitzen auf 250° wird *meso*-Benzdianthron langsam unter Erhöhung des Kohlenstoffgehalts zersetzt.

Tetrabrom-*meso*-benzdianthron.

1 Tl. *meso*-Benzdianthron wird mit etwa 10 Tln. Brom im Rohr 20 Stunden auf 100° erhitzt, das Rohprodukt mit verdünnter Natronlauge gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Für die Analyse wurde das Produkt 2-mal aus siedendem Nitrobenzol und 1-mal aus siedendem Chinolin umkrystallisiert. Gelbbraune Nadeln.

0.2365 g Sbst.: 0.2452 g $AgBr_4$.

$C_{28}H_{10}O_2Br_4$. Ber. Br 45.84. Gef. Br 44.13.

Tetrabrom-*meso*-benzdianthron löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Seine Küpe, zu deren Bereitung man es in amorpher Form wie die nichtbromierte Verbindung verwendet, ist grün wie die des *meso*-Benzdianthrons. Man färbt aus ihr ein glänzendes Goldgelb von denselben Echtheitseigenschaften wie Flavanthren. Mehrere Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt, werden die Färbungen wie beim Flavanthren[1]) grünstichig (Reduktionswirkung der Baumwollfaser), im Dunkeln kehrt der ursprüngliche Farbenton langsam wieder zurück. Mit Hypochlorit behandelt, nehmen die Färbungen an Tiefe und Reinheit zu.

Anscheinend dasselbe Tetrabrom-*meso*-benzdianthron erhält man, wenn man das oben beschriebene Tetrabrom-α-dianthrachinonyl nach dem für die Darstellung von *meso*-Benzdianthron angegebenen Verfahren mit Kupfer und konzentrierter Schwefelsäure reduziert.

Auch andere substituierte α-Dianthrachinonyle wurden diesem Reduktionsverfahren unterworfen. In allen Fällen erhielten wir Küpenfarbstoffe von demselben Typus. Mit dem Farbstoff aus 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl[2]) wurden helianthrongelbe, mit den Farbstoffen aus den oben beschriebenen Diamido-α-dianthrachinonylen violettbraune Anfärbungen erhalten.

Auch Anthrachinon selbst und seine Derivate werden, wie wir schon vor Bekanntwerden der in der Einleitungsfußnote angeführten Patentanmeldungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik und der

---

[1]) Scholl, diese Berichte **40**, 1692 [1907].

[2]) Scholl, diese Berichte **40**, 1696 [1907]; **43**, 348 [1910].

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. festgestellt haben, durch Kupferpulver und konzentrierte Schwefelsäure anscheinend in analoger Weise verändert, wie die α-Dianthrachinonyle. Das aus β-Amidoanthrachinon bei 100—105° erhaltene Produkt hat die Eigenschaften eines braunen Küpenfarbstoffs.

Die grüne Küpe des *meso*-Benzdianthrons
(bearbeitet mit Julius Potschiwauscheg).

Durch Behandeln von *meso*-Benzdianthron mit heißer alkalischer Hydrosulfitlösung erhält man eine Küpe von rein grüner Farbe. Ihre Verwandtschaft zu ungebeizter Baumwolle ist wesentlich geringer wie bei Indanthren, Flavanthren und Pyranthron. Die in der Küpe enthaltene Hydroverbindung in reiner Form zu gewinnen ist uns wegen ihrer großen Luftempfindlichkeit nicht gelungen. Aber wir konnten sie leicht in ein *p*-Brombenzoylderivat verwandeln, dessen Bromgehalt den Eintritt zweier Brombenzoylreste erkennen und damit auf das Vorhandensein zweier Hydroxyle in der Hydroverbindung schließen ließ. Die Küpensäure ist damit als ein Dihydro-*meso*-benzdianthron festgelegt.

Di-p-brombenzoyl-dihydro-meso-benzdianthron.

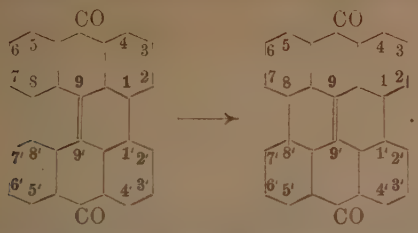
0.5 g *meso*-Benzdianthron wurden mit 5 g Ätznatron, 90 g Wasser und 2 g wasserfreiem Natriumhydrosulfit in einem wasserstoffdurchströmten Kolben 1 Stunde bei 70° digeriert, zur Entfernung etwa ungelösten Farbstoffs rasch filtriert und das Filtrat, nach Zusatz von 1 g Natriumhydrosulfit und abermaligem einstündigem Erwärmen im Wasserstoffstrom nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur tropfenweise unter kräftigem Schütteln mit einer konzentrierten ätherischen Lösung von *p*-Brombenzoylchlorid versetzt, bis die grüne Küpenlösung entfärbt und die gesamte Küpensäure in einen luftbeständigen rotvioletten Niederschlag verwandelt war. Die Flüssigkeit, welche noch alkalische Reaktion besitzen muß, wird filtriert, der Niederschlag zur Entfernung überschüssigen Brombenzoylchlorids und rückgebildeten *meso*-Benzdianthrons einige Zeit mit einer verdünnten, warmen, alkalischen Lösung von Natriumhydrosulfit behandelt, dann mit Wasser und verdünnter Salzsäure gut ausgewaschen. In krystallinische Form konnte die Verbindung nicht gebracht werden. Für dis Analyse wurde sie bei 140° getrocknet.

0.1062 g Sbst.: 0.2624 g CO_2, 0.0310 g H_2O. — 0.1082 g Sbst.: 0.0531 g AgBr.

$C_{42}H_{22}O_4Br_2$. Ber. C 67.20, H 2.93, Br 21.33.
Gef. » 67.38, » 3.26, » 20.88.

Di-*p*-brombenzoyl-dihydro-*meso*-benzdianthron löst sich in Nitrobenzol und in heißem Alkohol rot mit brauner Fluorescenz, in Chloroform, heißem Benzol und Pyridin rot mit blutroter Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst blaugrün; diese Lösung wird bei 200° tief blau, bei 240° violett.

Umwandlung des 1.9.1'.9'- oder *meso*-Benzdianthrons in 1.9.8.1'.9'.8'- oder *meso*-Naphthodianthron.



Versetzt man die grüne Lösung von *meso*-Benzdianthron in konzentrierter Schwefelsäure mit der für die vorstehende Formulierung berechneten Menge Kaliumbichromat, so geht die Farbe alsbald in ein blaustichiges Rot über. Die Reaktion nimmt aber keinen glatten Verlauf. Auch nach Verschwinden der Chromsäure ist *meso*-Benzdianthron noch in beträchtlicher Menge vorhanden und kann dem durch Wasser gefällten und getrockneten Rohprodukt durch siedendes Xylol entzogen werden. Der unlösliche Rückstand läßt sich aus Nitrobenzol umkrystallisieren, löst sich nun tief weinrot in konzentrierter Schwefelsäure und zeigt auch im übrigen die unten angeführten Eigenschaften des *meso*-Naphthodianthrons. Dieses konnten wir aber nicht in reiner Form daraus gewinnen, da das Produkt wahrscheinlich durch sauerstoffreichere Derivate stark verunreinigt ist.

In glatter Weise erhält man *meso*-Naphthodianthron auf folgendem Wege. 5 g *meso*-Benzdianthron werden mit 15—20 g wasserfreiem Aluminiumchlorid rasch innig zerrieben und die Mischung unter Chlorcalcium-Verschluß $^3/_4$ Stunden im Ölbade auf 140—145° erhitzt. Diese Temperatur ist genau einzuhalten. Das Produkt wird nach dem Erkalten in mit einigen ccm Salzsäure versetztes Wasser eingetragen, das erhaltene hellbraune Pulver getrocknet und ein wenig unverändertes *meso*-Benzdianthron durch siedendes Xylol ausgezogen. Für die Analyse wurde dann zweimal aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert und bei 210° getrocknet. Braune Nadeln.

0.1109 g Sbst.: 0.3575 g CO_2, 0.0362 g H_2O.

$C_{28}H_{12}O_2$. Ber. C 88.41, H 3.18.
Gef. » 87.92, » 3.65.

meso-Naphthodianthron löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe und brauner Fluorescenz. Durch Erhitzen mit alkalischem Natriumhydrosulfit geht es, auch in amorpher Form, nicht in Lösung, langsam dagegen bei nachträglichem Zusatz von Zinkstaub [1])

[1]) Mit Natronlauge und Zinkstaub allein entsteht auch keine Küpe.

unter Bildung einer orange- bis fleischroten Küpe, die ungebeizte Baumwolle orangerot anfärbt. An der Luft wird diese Färbung in gelb verwandelt.

Weitere Angaben über *meso*-Naphthodianthron sollen in einer späteren Mitteilung erfolgen.

Graz, April 1910.

270. Julius Potschiwauscheg: Über einige Reduktionsprodukte des *meso*-Benzdianthrons (Helianthrons).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 27. Mai 1910.)

Wird *meso*-Benzdianthron[1]) mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid behandelt, so entstehen je nach der Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer Acetylderivate verschiedener Reduktionsstufen, deren einige im Folgenden kurz betrachtet werden mögen.

Diacetyl-dihydro-*meso*-benzdianthron.

0.5 g *meso*-Benzdianthron werden mit 100 g Essigsäureanhydrid und 5 g Zinkstaub bei Zimmertemperatur so lange (etwa 10 Stunden) auf der Maschine geschüttelt, bis die Lösungsfarbe über dunkelblau (Dihydro-*meso*-benzdianthron) in violettrot übergegangen ist. Es wird filtriert, das Filtrat durch Erhitzen eingeengt und die Acetylverbindung durch Schütteln mit Wasser ausgefällt. Etwa unverändert gebliebenes *meso*-Benzdianthron bezw. Dihydro-*meso*-benzdianthron wird durch Erwärmen mit verdünntem, alkalischem Hydrosulfit herausgeküpt. Die Verbindung stellt ein braunes, nicht krystallinisch zu erhaltendes Pulver dar, löslich in Essigsäureanhydrid und Chloroform rotbraun mit olivgrüner bezw. grüner Fluorescenz, in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bei 200° in blaugrün, dann in violett übergeht.

0.1004 g Sbst.: 0.3002 g CO_2, 0.0390 g H_2O.

$C_{32}H_{20}O_4$. Ber. C 82.05, H 4.27.

Gef. » 81.54, » 4.31.

Mit dem Befunde der Analyse, wonach ein Diacetyl-dihydro-*meso*-benzdianthron vorliegt, stimmt überein die große Ähnlichkeit der Verbindung hinsichtlich der Lösungsfarben in konzentrierter Schwefelsäure mit dem in der vorangehenden Mitteilung beschrie-

[1]) Siehe die vorangehende Abhandlung von Scholl und Mansfeld.

benen Di-*p*-brombenzoyl-dihydro-*meso*-benzdianthron, ferner der Umstand, daß sie durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali zu einer schmutziggrünen Lösung verseift wird, die bei Zusatz von Wasser und wenig Hydrosulfit augenblicklich die reine grüne Küpe des *meso*-Benzdianthrons gibt.

Tetrahydro-*meso*-benzdianthron.

0.5 g *meso*-Benzdianthron wurden mit 100 g Essigsäureanhydrid und 5 g Zinkstaub 4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Lösungsfarbe geht über blau und violettrot in braunrot mit braungrüner Fluorescenz über. Es wurde filtriert und das Filtrat bis zur Bildung eines festen Niederschlags mit Wasser geschüttelt. Der Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol ausgewaschen; er stellt ein schwarzes, nicht krystallisierbares, bei 360° noch nicht schmelzendes Pulver dar und ist zweifellos eine Acetylverbindung. Durch 10-stündiges Kochen mit 250 Teilen 20-prozentigem, methylalkoholischem Kali wurde diese verseift, die Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure eingetragen und der schwarzbraune Niederschlag gut mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Er konnte ebensowenig wie alle anderen Reduktionsprodukte des *meso*-Benzdianthrons zum Krystallisieren gebracht werden. Für die Analyse wurde er bei 120° getrocknet.

0.1065 g Sbst.: 0.3391 g CO_2, 0.0440 g H_2O.

$C_{28}H_{18}O_2$. Ber. C 87.04, H 4.66.
Gef. » 86.84, » 4.62.

Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in Chloroform und Benzol braunrot mit braungrüner Fluorescenz, leicht in Nitrobenzol. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn mit grüner Farbe auf, die bei 240—260° in braun übergeht. Beim Erhitzen mit alkalischem Hydrosulfit geht nichts in Lösung, insbesondere zeigt sich keine Andeutung einer grünen Küpe.

Hexahydro-*meso*-benzdianthron.

1 g *meso*-Benzdianthron wurde in siedendem Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zusatz von 10 g Zinkstaub 30 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es wird filtriert, die braunrote, stark grün fluorescierende Lösung mit Wasser durchgeschüttelt, der Niederschlag (Acetylverbindung) mit Wasser ausgewaschen und zur Entfernung hartnäckig anhaftenden Zinkacetats eine Stunde lang mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Braunes, bei 360° noch nicht schmelzendes Pulver.

Die Verseifung der Acetylverbindung wurde durch 16-stündiges Kochen mit 250 Teilen methylalkoholischem Kali durchgeführt, die

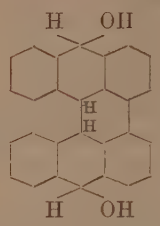
Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure eingetragen und der dunkelbraune Niederschlag gut mit Wasser ausgewaschen. Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0.1130 g Sbst.: 0.3577 g CO_2, 0.0517 g H_2O.

$C_{28}H_{20}O_2$. Ber. C 86.59, H 5.16.

Gef. » 86.32, » 5.12.

Hexahydro-*meso*-benzdianthron, dem die Konstitutionsformel:



zuzuerteilen ist, löst sich nur spurenweise in heißem Chloroform und Benzol mit brauner Farbe und grünbrauner Fluorescenz, leicht in heißem Nitrobenzol. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, die bei 200° in braun umschlägt.

Versuche, die Hexahydroverbindung durch Erhitzen im Wasserstoffstrom — ich ging bis 315° — durch Abspaltung zweier Moleküle Wasser in die sauerstofffreie Stammsubstanz, den Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{16}$, zu verwandeln, sind erfolglos gewesen. Die Verbindung gab lediglich Wasserstoff ab unter Rückbildung wasserstoffärmerer Reduktionsprodukte des *meso*-Benzdianthrons.

---

271. Julius Potschiwauscheg: Zur Kenntnis der blauen Küpe des Flavanthrens.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 27. Mai 1910.)

Flavanthren gibt mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge eine blaue, mit Zinkstaub und Natronlauge eine braune Küpe, von denen die erste Dihydroflavanthrenhydrat, die zweite α-Tetrahydroflavanthrenhydrat enthält. Aus der blauen Küpe haben Scholl und Holdermann[1]) mittels Benzoylchlorid ein *O*-Benzoyl-dihydroflavanthren als rotbraunes, nicht krystallisierbares Pulver erhalten, dessen Verbren-

[1]) Diese Berichte **41**, 2320 [1908].

nungswerte nur annähernd mit der Theorie übereinstimmten, dessen Zusammensetzung aber durch Bestimmung des Acylierungsgrades durch Verseifung erschlossen werden konnte.

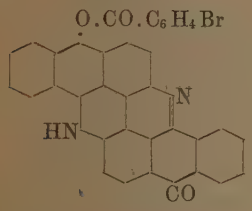
Bei der geringen Genauigkeit auch dieser Werte war es immerhin wünschenswert, die Zahl der durch Acyle ersetzbaren Wasserstoffe noch auf einem zweiten, womöglich genaueren Wege zu bestimmen. Ich verwendete zu diesem Zwecke nach dem Vorgang von Loring Jackson und Rolfe[1]) *p*-Brombenzoylchlorid, wie ich es auch bei der Benzoylierung der grünen Küpe des *meso*-Benzdianthrons getan[2]), und verfuhr folgendermaßen.

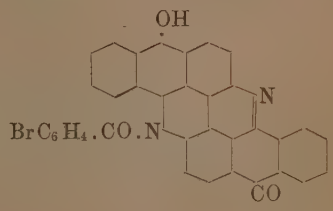
0.5 g Flavanthren wurden mit 5 g Ätznatron, 100 g Wasser und 2 g Natriumhydrosulfit in einem geschlossenen Kolben im Wasserstoffstrom 1 Stde. auf 70° erhitzt, die blaue Küpe von etwa ungelöstem Flavanthren rasch abfiltriert, das Filtrat im selben Kolben nach Zusatz von 1 g Hydrosulfit noch einige Zeit auf 70° erwärmt, um das beim Filtrieren zurückgebildete Flavanthren wieder in Lösung zu bringen, nun erkalten gelassen und tropfenweise unter Schütteln mit einer konzentrierten ätherischen Lösung von *p*-Brombenzoylchlorid versetzt. Sobald die Küpenfarbe verschwunden ist — wobei die Flüssigkeit alkalisch bleiben muß —, wird filtriert, der braungelbe Niederschlag zur Entfernung überschüssigen *p*-Brombenzoylchlorids und zurückgebildeten Flavanthrens etwa 1 Stde. mit warmem, verdünntem, alkalischem Hydrosulfit im Wasserstoffkolben behandelt, dann mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Er krystallisiert aus heißem Nitrobenzol in gelben Nadeln und ist bei 360° noch nicht geschmolzen. Für die Analyse wurde bei 220° getrocknet.

0.1028 g Sbst.: 0.0319 g AgBr.

$C_{35}H_{17}O_3N_2Br$. Ber. Br 13.49. Gef. Br 13.20.

Es handelt sich also um ein Mono-*p*-brombenzoyl-dihydroflavanthren. Von den für ein solches in Betracht kommenden Formeln





[1]) Amer. Chem. Journ. **9**, 82 [1887].

[2]) Siehe die vorangehende Abhandlung von Scholl und Mansfeld.

ist die zweite wegen der Unlöslichkeit der Verbindung in Natronlauge ausgeschlossen; der Acylrest muß daher am Sauerstoff sitzen.

O-p-Brombenzoyl-dihydroflavanthren löst sich schwer in heißem Nitrobenzol gelb mit grüner Fluorescenz, in konzentrierter Schwefelsäure grün, beim Erhitzen rötlich braun.

272. Emil Fischer und Karl Raske: Verbindung von Acetobromglucose und Pyridin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Mai 1910.)

Acetochlorglucose und ihre Verwandten lassen sich mit Hexosen in alkalisch-alkoholischer Lösung zu Disacchariden vom Typus der Maltose kuppeln[1]). Als wir versuchten, dies Verfahren durch Verwendung von Pyridin an Stelle von Alkali zu verbessern, machten wir die Beobachtung, daß β-Acetobromglucose sich mit Pyridin in äquimolekularem Verhältnis verbindet.

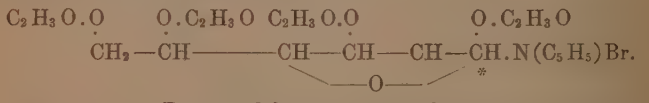
$$C_{14}H_{19}O_9Br + C_5H_5N = C_{19}H_{24}O_9NBr.$$

Das Produkt verhält sich wie ein Bromsalz und wird durch Silberoxyd in eine leicht lösliche amorphe Base verwandelt.

Die Acetobromglucose läßt sich dem Chlordimethyläther,

$$CH_2(Cl)-OCH_3,$$

vergleichen, und, da dieser sich ähnlich den Halogenalkylen mit Pyridin und anderen tertiären Basen zu quaternären Ammoniumsalzen vereinigt[2]), so vermuten wir, daß auch die Verbindung der Acetobromglucose mit dem Pyridin in diese Klasse einzureihen und also folgendermaßen zu formulieren ist:



Tetraacetylglucose-pyridiniumbromid

Wir haben uns aber vergebens bemüht, einen entscheidenden Beweis für diese Auffassung zu finden.

Ein solcher Körper muß in zwei stereoisomeren Formen existieren, da das mit einem Sternchen markierte Kohlenstoffatom asymmetrisch

[1]) E. Fischer und E. F. Armstrong, diese Berichte **35**, 3144 [1902].

[2]) F. M. Litterscheid, Ann. d. Chem. **316**, 168 [1901].

ist. Wir haben in der Tat neben dem schön krystallisierten Salz ein amorphes Produkt von ganz ähnlichen Eigenschaften gewonnen, welches vielleicht diese isomere Form enthält. Die Isolierung des krystallisierten Salzes hat anfangs Schwierigkeiten bereitet und ist erst durch die Beobachtung gelungen, daß ein kleiner Zusatz von Phenol zu dem Gemisch der Komponenten die Krystallisation befördert[1]).

Wie weit sich die neue eigenartige Pyridinverbindung für Synthesen in der Zuckergruppe verwenden läßt, können wir noch nicht sagen.

Tetraacetylglucose-pyridiniumbromid.

Löst man 15 g reine β-Acetobromglucose in 30 g reinem, trocknem Pyridin und fügt etwa 5 ccm reines Phenol hinzu, so scheidet das anfangs farblose Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur in 24 Stunden eine reichliche Menge von Krystallen ab, während die Mutterlauge braun wird. Nach 48 Stunden werden die Krystalle scharf abgesaugt, mit wenig trocknem Pyridin, dann mit Methyläthylketon und schließlich mit Petroläther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute etwa 8.5 g oder 47.5% der Theorie. Zur völligen Reinigung wird das fast farblose Produkt in der 50-fachen Menge kochendem Methyläthylketon gelöst. Beim Abkühlen in Eis scheiden sich etwa ⅔ des Salzes in farblosen, meist schräg abgeschnittenen Prismen aus. Die bei 15—20 mm eingedampfte Mutterlauge gibt eine zweite Krystallisation. Für die Analyse wurde nochmals aus Methyläthylketon umkrystallisiert und bei 100° unter 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet, wobei die im Exsiccator getrocknete Substanz allerdings nur wenig an Gewicht verlor.

0.2395 g Sbst.: 0.4063 g CO_2, 0.1071 g H_2O. — 0.1707 g Sbst.: 0.2900 g CO_2. 0.0765 g H_2O. — 0.1813 g Sbst.: 4.5 ccm N (17°, 751 mm). — 0.2193 g Sbst.: 0.0830 g AgBr.

$C_{19}H_{24}O_9NBr$ (490.12). Ber. C 46.52, H 4.94, N 2.86, Br 16.31.
Gef. » 46.27, 46.33, » 5.00, 5.01, » 2.85, » 16.11.

Für die optische Bestimmung diente die wäßrige Lösung. 0.6610 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 6.725 g, $d_4^{20} = 1.029$°, Drehung bei 20° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 0.65° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -6.43^\circ \ (\pm 0.2^\circ).$$

Eine zweite Bestimmung, zu der nochmals aus Methyläthylketon krystallisiert war, gab einen etwas geringeren Wert: $[\alpha]_D^{20} = -6.10^\circ (\pm 0.2^\circ)$.

Das Salz schmilzt ziemlich scharf bei 174° (korr.) ohne Gasentwicklung, färbt sich aber in geschmolzenem Zustand bald braun. Es

[1]) Diese Beobachtung wurde ganz zufällig von meinem Assistenten Dr. Wilhelm Gluud bei Versuchen, die einen ganz anderen Zweck hatten, gemacht. E. Fischer.

ist in Wasser, Alkohol und Aceton recht leicht, in Benzol und Petroläther so gut wie unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert neutral gegen Lackmus und reduziert die Fehlingsche Lösung beim kurzen Kochen nur schwach; denn das Reduktionsvermögen beträgt etwa 4.5 % desjenigen des Traubenzuckers. Beim Kochen des Salzes mit verdünnten Alkalien tritt der Geruch von Pyridin auf, und die Flüssigkeit färbt sich rasch gelbrot.

Schüttelt man die wäßrige Lösung des Salzes mit Silberoxyd, so wird das Brom rasch als Bromsilber abgeschieden, und das farblose Filtrat enthält die freie Base neben wenig Silber, das man genau mit Salzsäure fällen oder auch durch Schwefelwasserstoff entfernen kann. Die Lösung der Base reagiert auf Curcumapapier gar nicht und auf rotes Lackmuspapier nur ganz schwach alkalisch; beim Eintrocknen tritt allerdings die blaue Farbe stärker hervor. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt die Base als Sirup.

Das einzige in Wasser schwer lösliche, krystallinische Salz, das wir bisher beobachteten, ist das saure Ferrocyanid. Es scheidet sich in sehr kleinen, meist stern- oder büschelförmig verwachsenen Nadeln langsam ab, wenn man eine nicht zu verdünnte wäßrige Lösung des Bromids oder der freien Base mit der ausreichenden Menge Ferrocyankalium und Salzsäure versetzt und abkühlt. Das Salz ist nur ganz schwach gelbgrün gefärbt, pflegt sich aber beim Stehen an der Luft oder beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser ziemlich stark blau zu färben.

Die braune phenolhaltige Mutterlauge, aus der das oben beschriebene Salz auskrystallisiert ist, enthält ein zweites ähnliches Produkt, das sich durch Äther in der Ausbeute von 30—35% der angewandten Acetobromglucose fällen läßt. Es ist stark hygroskopisch und löst sich auch leicht in Methyläthylketon. Da es ziemlich stark gefärbt ist, so haben wir es nicht analysiert.

Ein Präparat von ähnlichen physikalischen Eigenschaften, aber kaum gefärbt, erhielten wir durch 20-stündiges Stehen einer Lösung von reiner β-Acetobromglucose in der dreifachen Menge trocknem Pyridin bei Abwesenheit von Phenol und Fällen mit Äther. Die Ausbeute war recht gut. Das Rohprodukt wurde in lauwarmem trocknem Essigäther gelöst, durch Äther wieder gefällt und die anfangs klebrige Masse durch Reiben in ein lockeres, fast farbloses Pulver verwandelt. Es verlor beim Trocknen bei 78° unter 15 mm Druck über P_2O_5 erheblich an Gewicht und gab dann Zahlen, die annähernd auf die Formel des Tetraacetylglucosepyridiniumbromids stimmen (gef. C 45.8, H 5.1, N 3.1, Br 17.9). Seine wäßrige Lösung drehte ziemlich

stark nach rechts: $[\alpha]_D = +16.2^0$. Wir halten es für ein Gemisch, denn als wir es in der doppelten Menge warmem Methyläthylketon lösten, schied sich beim 24-stündigen Stehen eine erhebliche Menge des krystallisierten Salzes ab, das durch Schmelzpunkt, Krystallform und die Linksdrehung (gef. $[\alpha]_D - 5.9^0$) identifiziert wurde. Die Mutterlauge gab dann auf Zusatz von Äther ein amorphes Bromid. Diese Beobachtungen rechtfertigen also unsere Vermutung, daß aus Pyridin und Acetobromglucose neben dem krystallisierten Salz ein amorphes, wahrscheinlich stereoisomeres Produkt von anderem Drehungsvermögen entsteht.

---

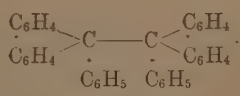
273. Wilhelm Schlenk, Anna Herzenstein und Tobias Weickel: Zur Kenntnis der Triarylmethyle.

[4. Mitteilung.]

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. Bayer. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. Mai 1910.)

Da die Zahl der bisher in reinem Zustand isolierten Triarylmethyle (Hexaaryläthane) noch sehr klein ist, haben wir zwei weitere Verbindungen aus dieser Körperklasse dargestellt und isoliert, nämlich das Dibiphenylen-diphenyl-äthan und das Phenyl-dibiphenyl-methyl. Die erstere dieser Verbindungen wurde bereits früher von Gomberg und Cone[1]), die letztere von uns selbst[2]) in Lösung erhalten und teilweise studiert. Wenn wir auch fanden, daß die Eigenschaften dieser Verbindungen im allgemeinen der Analogie mit den bereits bekannten Triarylmethylen entsprechen, so erhielten wir doch auch einige neue Resultate, welche die Kenntnisse der interessanten Körperklasse erweitern.

Dibiphenylen-diphenyl-äthan, 

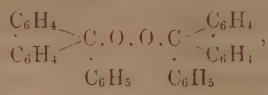
Vor einigen Jahren studierten Gomberg und Cone[1]) die Einwirkung von molekularem Silber auf Biphenylen-phenyl-chlor-methan

---

[1]) Diese Berichte **39**, 1469, 2967 [1906].

[2]) Ann. d. Chem. **372**, 1 [1910].

(Phenylchlorfluoren). Sie fanden, daß die Reaktion — bei Luftzutritt ausgeführt — zum Biphenylen-phenyl-methylperoxyd,



führt, daß dagegen bei Luftausschluß ein Kohlenwasserstoff entsteht, dessen Lösung langsam Sauerstoff absorbiert, den sie aber in reinem Zustand nicht isolieren konnten. In folgender Weise gelingt es leicht, die Verbindung darzustellen: Man kocht mittels der von Schmidlin[1]) zur Darstellung von Triphenylmethyl empfohlenen Apparatur die Lösung von 5 g Biphenylen-phenyl-chlor-methan in 80 ccm Benzol etwa zwei Stunden lang mit 15 g Kupferbronze[2]) (Naturkupfer C), wobei man durch beständiges Einleiten von reiner Kohlensäure den Luftsauerstoff fernhält. Die (unter CO_2) heiß filtrierte Lösung besitzt zunächst hellrotbraune Farbe mit schöner, blauer Fluorescenz; beim Erkalten verschwindet die Farbe, und es scheiden sich nach einigem Stehen in geringer Menge (0.3—0.4 g) weiße Kryställchen ab, die ohne Zersetzung an der Luft rasch abgesaugt werden können. Waschen mit Benzol und Äther, Trocknen im Vakuumexsiccator. Durch mehrfach wiederholtes Auskochen der Kupferbronze mit Benzol (unter Kohlensäure) läßt sich im ganzen etwa 1 g des Reaktionsproduktes erhalten. Die so dargestellte Substanz ist reines Dibiphenylen-diphenyl-äthan.

I. 0.1571 g Sbst.: 0.5442 g CO_2, 0.0802 g H_2O. — II. 0.1364 g Sbst.: 0.4724 g CO_2, 0.0701 g H_2O.

$C_{38}H_{26}$. Ber. C 94.60, H 5.40.
Gef. » I. 94.47, II. 94.45, » 5.67, 5.71.

0.1231 g Sbst.	in 21.44 g	Benzol	gaben	0.058°	Gefrierpunktserniedrigung.
0.1028 g »	» 19.11 g	»	»	0.054°	»
0.1419 g »	» 31.67 g	Nitrobenzol	»	0.067°	»

$C_{38}H_{26}$. Ber. Mol.-Gew 482. Gef. Mol.-Gew. 494, 498, 468.

Sowohl in Benzol als auch in Nitrobenzol löst sich die Substanz bei Zimmertemperatur nur sehr langsam. Es ist deshalb nötig, das Auflösen

---

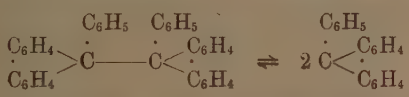
[1]) Diese Berichte **41**, 423 [1908].

[2]) Hier wie bei der Darstellung von Triarylmethylen überhaupt kann man an Stelle der Kupferbronze mit gleichem Erfolg Kupferpulver verwenden, wie es durch Fällung von Kupfersulfatlösung mit Zink erhalten wird. Man bringt zur Darstellung von solchem »molekularen« Kupfer in eine mit Salzsäure angesäuerte, kalt konzentrierte Kupfervitriollösung Zinkstangen, filtriert das ausgeschiedene Kupferpulver ab, digeriert es einige Minuten mit konzentrierter Salzsäure, wäscht dann gründlich mit destilliertem Wasser, zuletzt mit Alkohol und Äther und trocknet 2 Stunden bei 80°.

durch Einstellen des Gefrierrohres in heißes Wasser zu beschleunigen. Die Bestimmungen wurden in einer Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt.

Die Verbindung krystallisiert in Form von kleinen, länglichen, schräg abgeschnittenen Tafeln. Sie schmilzt, im offenen Röhrchen erhitzt, je nach der Weite des Röhrchens zwischen 205° und 230° und wird dabei durch den Luftsauerstoff zersetzt, was deutlich an dem von oben herab stattfindenden Bräunen und Schmelzen der Substanz zu erkennen ist. Sie gleicht darin vollkommen dem Pentaphenyläthan Gombergs[1]). Im geschlossenen Schmelzpunktröhrchen unter Kohlendioxyd liefert sie dagegen stets den scharfen Schmp. 254°.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist das Dibiphenylen-diphenyläthan nur recht wenig löslich. Die kalte benzolische Lösung fluoresciert blau. Erhitzt man die Lösungen der Substanz, wobei man zur Vermeidung von Oxydation die Luft mittels Kohlensäure fernhält, so färben sie sich je nach der Höhe des Siedepunktes des Lösungsmittels mehr oder weniger stark braun; beim Erkalten verschwindet diese Färbung wieder vollständig oder nahezu vollständig. Besonders deutlich läßt sich das Auftreten von Farbe in der Hitze und die Wiederentfärbung beim Erkalten beobachten, wenn man Anisol oder Benzoesäureäthylester als Lösungsmittel anwendet. Zweifellos ist hier das Auftreten von Farbe auf die Dissoziation von Äthan-Molekülen in die freien Methyle zurückzuführen, d. h. es tritt das Gleichgewicht



ein, das sich mit steigender Temperatur nach rechts verschiebt.

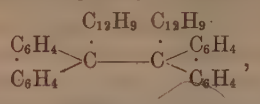
Die farblosen Lösungen des Dibiphenylen-diphenyl-äthans entfärben Jodlösung nicht; wohl aber tun das prompt die stark gefärbten, heißen Lösungen in Anisol. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die trockne Verbindung keine Farbenreaktion.

An der Luft ist die trockne Substanz einige Zeit vollkommen beständig. Die Lösungen dagegen absorbieren langsam Sauerstoff unter Bildung von Peroxyd, was Gomberg und Cone bereits konstatiert haben. Läßt man eine benzolische Lösung an der Luft verdunsten, so färbt sie sich rot und scheidet auf dem Boden des Gefäßes Krystalle von reinem Biphenylen-phenylmethylperoxyd (Schmp. 193°) aus.

---

[1]) Diese Berichte **39**, 1466 [1906]; vergl. Tschitschibabin, diese Berichte **40**, 367 [1907].

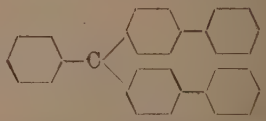
Überrascht hat uns die Fähigkeit des Körpers, in heißer Lösung zu dissoziieren, deshalb, weil wir beim Studium des analog konstituierten Dibiphenylen-dibiphenyl-äthans[1]),



ein derartiges Verhalten nicht beobachtet hatten. Wie wir jetzt nachträglich feststellten, nimmt die Lösung von letzterer Verbindung in Anisol oder anderen hochsiedenden Solvenzien beim Kochen (unter CO_2) allerdings auch braunrote Färbung an, die beim Erkalten wieder verschwindet; allein die Neigung zur Dissoziation ist bei diesem Äthan entschieden geringer, als beim oben beschriebenen Analogon, obwohl nach unseren, an den Analogen des Triphenyl-methyls in der Biphenylreihe gemachten Erfahrungen das Gegenteil zu erwarten war.

Unsere Versuche, zu einem dem Benzhydryl-tetraphenyl-methan,

entsprechenden Isomeren des Dibiphenylen-diphenyl-äthans zu gelangen, waren ohne Erfolg. Als wir Biphenylen-phenyl-chlor-methan in Benzol, das mit Chlorwasserstoff[2]) gesättigt war, mit Kupferpulver reagieren ließen, verlief die Reaktion nicht anders, als in Abwesenheit von Chlorwasserstoff. Beim Einhalten der Versuchsbedingungen, nach welchen Ullmann und Borsum[3]) aus Triphenylcarbinol und Triphenylchlormethan Benzhydryltetraphenylmethan erhielten (Kochen in Eisessig mit Zink unter Zusatz von Zinnchlorür und Salzsäure), entstand dagegen viel Phenyl-fluoren neben wenig Dibiphenylen-diphenyl-äthan.

Phenyl-dibiphenyl-methyl, 

Zur Zeit der Abfassung unserer zweiten Abhandlung über »Triarylmethyle«[4]) war es uns noch nicht gelungen, das Phenyl-dibiphenylmethyl in festem Zustand rein zu erhalten; doch haben wir damals bereits einiges über die Eigenschaften dieser Verbindung in ihrer Lösung mitgeteilt. Wie wir nunmehr fanden, läßt sich die Substanz in folgender Weise vollkommen rein darstellen: Man verfährt ganz ebenso,

[1]) Ann. d. Chem. **372**, 21 [1910].
[2]) Vergl. Gomberg, diese Berichte **36**, 376 [1903].
[3]) Diese Berichte **35**, 2877 [1902]. [4]) Ann. d. Chem. **372**, 1 [1810].

wie wir für Darstellung von Tribiphenylmethyl angegeben haben, engt die filtrierte, benzolische Lösung der Verbindung etwas ein und bringt dann durch Einstellen des Kölbchens in Eis das Benzol zum Gefrieren, wobei man natürlich durch beständiges Überleiten von vollkommen sauerstofffreiem Kohlendioxyd die Luft vollkommen fern halten muß. Beim Kratzen des festen Benzols mit einem Glasstab tritt bald eine Trübung der zuerst durchsichtigen Krystalle auf, da sich nun das Phenyl-dibiphenyl-methyl in Form eines weißen Pulvers abscheidet. Läßt man das Benzol bei Zimmertemperatur auftauen, so bleibt der größte Teil der ausgeschiedenen Substanz ungelöst und kann nach der für das Tribiphenylmethyl gegebenen Vorschrift weiter behandelt werden. Durch Waschen mit Äther erhält man das Produkt rein weiß.

In Benzol ist die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam löslich. Beim Auflösen kann man gut beobachten, wie die Substanz zunächst eine farblose Lösung gibt, die erst nach einigen Sekunden sich rot färbt. Wir haben bereits früher auf Grund der Tatsache, daß bei der Entfärbung der Lösungen des Phenyl-dibiphenylmethyls mittels Sauerstoff die Färbung nur ein- oder zweimal wiederkehrt, den Schluß gezogen, daß die monomolekulare Form hier bedeutend überwiegt. Unsere jetzt ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen diese Annahme vollkommen, da sie ergaben, daß bei der Temperatur des gefrierenden Benzols und den bei unseren Bestimmungen vorhandenen Konzentrationen etwa 80 % der Substanz als monomolekulares Methyl, der Rest als Äthan vorhanden ist.

0.2017 g Sbst.	in 25.79 g	Nitrobenzol	gaben	0.115°	Gefrierpunktserniedrigung.
0.2984 »	» » 19.92 »	Benzol	»	0.157°	»
0.3394 »	» » 18.64 »	»	»	0.206°	»

Ber. Mol.-Gew. der monomolekularen Verbindung $C_{31}H_{22}$ 395, der dimolekularen 790. Gef. Mol.-Gew. 476, 477, 442.

Für das Triphenylmethyl nimmt Schmidlin[1]) an, daß es auch in fester Form ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen farbloser und gefärbter Modifikation enthält. Er schließt das aus dem Umstand, daß die zunächst farblosen Krystalle sich nach einigen Stunden stets schwach gelb färben. Schmidlins Interpretation dieser Beobachtung ist sicherlich unrichtig; denn die auftretende Gelbfärbung rührt ohne Zweifel von einer oberflächlichen Zersetzung der Präparate her. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man Triphenylmethyl-Präparate nicht nur einige Stunden, sondern einige Wochen (unter CO_2) aufbewahrt; sie werden dann oberflächlich ganz intensiv gelb — ein Effekt, der ebenso durch einfaches Liegenlassen von Triphenylmethyl an der Luft

[1]) Diese Berichte 41, 2471 [1908].

in kürzester Zeit erreicht wird. Übrigens müßte sich ein analoges Gleichgewicht auch beim festen Phenyl-dibiphenyl-methyl einstellen, umsomehr, als dieses ein weitaus größeres Dissoziationsvermögen besitzt als das Triphenylmethyl. Diese Verbindung färbt sich aber erst nach einigen Tagen schwach gelb (infolge geringer Zersetzung), nicht aber rot, wie man bei Eintritt eines Gleichgewichtes im Sinne Schmidlins erwarten müßte.

---

274. C. Harries und Irnfried Petersen: Berichtigung.

(Eingegangen am 17. Mai 1910.)

Emil Fischer hat uns darauf aufmerksam gemacht, daß er in einer »Synthese von Polypeptiden: Derivate des Tyrosins und des Amino-acetals« betitelten Abhandlung[1]) bereits einen ähnlichen Weg zur Darstellung des Glycylamino-acetaldehyds wie wir[2]) beschritten hat. Zu unserem Bedauern ist uns dies entgangen. Da E. Fischer das Chloracetylamino-acetal und das Glycylamino-acetal selbst nicht in reinem Zustande isoliert hat, so ergänzen sich unsere beiderseitigen Arbeiten. Wir werden aber die Untersuchung des Glycylamino-acetals nicht weiter fortsetzen und uns auf diejenige der Oxydation des Glycyl-allylamins durch Ozon beschränken.

Bei dieser Gelegenheit sei auch eine Korrektur der in der genannten Arbeit aufgeführten Berechnung der Molekularrefraktion angebracht.

Hr. Brühl hatte die Güte, uns darauf aufmerksam zu machen, daß uns hierbei ein Versehen untergelaufen ist.

Unter der Berücksichtigung nämlich, daß das Chloracetyl-allylamin kein sekundäres Amin, sondern ein sekundäres Amid und das Aminoacetyl-allylamin außerdem ein primäres Amin ist, ergibt sich nach Einsetzung der von Brühl[3]) hierfür ermittelten Werte Folgendes:

$C_5H_8O''Cl\,{}^{H}N{<}^{C}_{CO}$	M_D.	Ber.	33.176.	Gef.	32.99.
Chloracetyl-allylamin	$M_\gamma - M_\alpha$.	»	1.063.	»	1.05.
$C_5H_{10}O''\,{}^{H_2}N{<}^{C}\,{}^{H}N{<}^{C}_{CO}$	M_D.	Ber.	31.726.	Gef.	31.64.
Aminoacetyl-allylamin	$M_\gamma - M_\alpha$.	»	1.033.	»	1.07.

Man sieht, daß nunmehr die gefundenen und berechneten Werte ausgezeichnet übereinstimmen.

---

[1]) Diese Berichte **41**, 2860 [1908]. [2]) Diese Berichte **43**, 634 [1910].
[3]) Landolt-Börnstein, Tab. III. Aufl. 856.

275. Emil Fromm: Über Duplo-benzyliden-thioaceton, eine Berichtigung.

(Eingegangen am 2. Juni 1910.)

Die Arbeit über Duplobenzyliden-thioaceton, welche ich vor 3 Jahren gemeinsam mit H. Höller[1]) veröffentlicht habe, enthält einen sehr unliebsamen Irrtum, welcher sogleich berichtigt werden muß. Das Ausgangsmaterial, das sog. Duplo-benzyliden-thioaceton, ist ein Gemenge eines nicht basischen Stoffes, welcher in jener Abhandlung unter dem Namen Duplobenzyliden-thio-oxy-aceton beschrieben worden ist und eines (oder einiger) basischer Stoffe. Letztere liefern die in der genannten Arbeit beschriebenen Salze mit Mineralsäuren, enthalten aber, was vor drei Jahren höchstbedauerlicher Weise übersehen worden ist, Stickstoff, allerdings in recht geringen Mengen von höchstens etwa 4%. Die basischen Eigenschaften jener Verbindungen sind nun natürlich auf äußerst einfache Weise zu erklären, und es bedarf keineswegs der damals aufgestellten Theorien. Nach Abschluß der über dieses Thema im Gang befindlichen Arbeit wird über die Einzelheiten ausreichend berichtet werden.

Freiburg i. Bg., 1. Juni 1910.

---

[1]) Diese Berichte **40**, 2982 [1907].

Berichtigung.

Jahrg. 43, Heft 8, S. 1362, 104 mm v. o. lies: »*o*-Xylylencyanid« statt »*o*-Xylylenbromid«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorfer Straße 26.

Besondere Sitzung vom 4. Juni 1910.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vizepräsident.

Der Vorsitzende stellt fest, daß die Gelegenheit eines zusammenfassenden Vortrages wieder eine Reihe von auswärtigen Mitgliedern und Gästen herbeigezogen hat. Er begrüßt u. a. die HHrn.: J. Bronn (Bombach), Dr. M. Buchner (Mannheim), Privatdozent Dr. B. Holmberg (Lund), Dipl.-Ing. F. Kraze (Cöthen), Prof. Dr. O. Ruff (Danzig), Prof. Dr. A. Stock (Breslau), Dr. Straßmann (Stettin), A. S. Watts (Zanesville), und erteilt sodann Hrn. Dr. W. Pukall (Bunzlau) das Wort zu seinem zusammenfassenden Vortrage über

»Fortschritte und fortschrittliche Bestrebungen auf dem Gebiete der Ton-Industrie«.

Der Vorsitzende schließt die Sitzung mit folgender Ansprache:

»Sehr geehrter Herr Doktor!

Was Ihnen die beredten Hände Ihrer Zuhörer schon gesagt haben, ich bin glücklich, es in Worten fassen zu dürfen als den Dank für Ihren ebenso eingehenden wie anregenden Vortrag.

Mit Recht haben Sie auf das Alter der keramischen Kunst hingewiesen und an Erzeugnisse erinnert, die in Assyrien und Babylonien fortbestehen, die uns durch die Forschungen von Delitzsch und anderen näher gerückt wurden. Unwillkürlich denkt man dabei an Ähnliches in dem leichter zu erreichenden Lande der Pharaonen, das manchem von uns zu sehen vergönnt war.

Wer diese schönen und haltbaren Glasuren gesehen hat, wird den Wunsch behalten, daß die Technik, von der Sie sagen, daß sie heute noch Rätsel aufgibt, wieder auflebe.

Sie haben dann in großen Zügen, wie sie nur dem durchgebildeten Fachmann gelingen, ein Bild von den heutigen Verhältnissen gezeichnet und in allzugroßer Bescheidenheit nur durchblicken lassen, wie auch mit dem zuerst nicht gerade blendenden Rohstoff, den

Schlesien bietet, und den mäßigen Mitteln der keramischen Fachschule in Bunzlau Vortreffliches zu erreichen war, indem die richtige Erkenntnis des Rohstoffs mit künstlerischer Schulung verbunden wurde.

Namentlich aber scheint mir die Anregung, die in Ihren Untersuchungen der Silicate liegt, von Wert. Nicht nur in der Keramik, sondern in vielen Zweigen der Technik sind die Silicate so unentbehrlich und maßgebend, daß genauere Beschäftigung mit dieser Körperklasse dringend erwünscht ist, damit auf dem Gebiete wissenschaftlicher Arbeiten das Silicium mit seinen Verbindungen nicht zu sehr verdunkelt werde durch seinen, in gewissem Sinne unsere Zeit beherrschenden Rivalen, den Kohlenstoff.«

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus. Der Schriftführer: F. Mylius.

Sitzung vom 13. Juni 1910.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vizepräsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Nachdem der Vorsitzende die auswärtigen Mitglieder, HHrn. Dr. E. Hepp (Frankfurt a. M.) und Prof. Dr. F. W. Semmler (Breslau) begrüßt hat, verliest der Schriftführer den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung vom 30. Mai 1910.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Nolte, O., Halle;
Kauffmann, Privatdoz. Dr. M., Halle;
Novikow, Dr. W., Leipzig;
Heyl, Dr. G. V., Nowawes;
Seidel, Dr. P., Ludwigshafen;
Irvine, Prof. Dr., St. Andrews.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Klages, Prof. Dr. August, Repkowstr. 11, Salbke-Westerhüsen (Elbe) (durch J. F. Holtz und R. Daum);

Anthes, Eugen, Karl-Wilhelm-Str. 4,
Kohn, Norbert, Scheffelstr. 44,
Ruzicker, Leopold, Sternbergstr. 1 III,
Clar, Karl, Parkstr. 17,
Göller, Hermann, Georg-Friedrich-Straße 15 II,
} Karlsruhe (durch H. Staudinger und H. W. Klever);

Borchers, Dr. Friedrich, Oker am Harz (durch L. Gattermann und C. Willgerodt);

Löbel, A., Krummestr. 41, Charlottenburg (durch C. Liebermann und H. Simonis);

Voß, Robert, Gr. Taunusstraße 2,
Löw, Dr. Oscar, Rossertstraße 7,
} Höchst a. M. (durch A. Schmidt und G. Kränzlein);

Edlbacher, Siegfried, Schützengasse 16, Graz (durch Chr. Seer und R. Scholl);

Pansky, Dr. A., Rütistr. 6, II, Zürich (durch A. Werner und P. Pfeiffer);

Rosceu, A., Kurfürstenstr. 60 I,
Kerkovius, Berthold, Winzererstraße 22 II,
} München (durch O. Dimroth und H. Wieland);

Haas, Julius, Chem. Institut,
Eller, Wilhelm, Pleicherring 11,
} Würzburg (durch J. Tafel und W. Manchot);

Maschmejer, A., Omval, Amsterdam (durch P. Jacobson und F. Sachs),

Rindl, Prof. Dr. Max, Grey University College, Bloemfontein, Orange River Colony (durch Otto N. Witt und F. Ullmann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

535. Weyl, Th., Die Methoden der organischen Chemie. Band 2, Lieferung 8. Leipzig 1910. [O. Gerngroß: Diazo-, Azogruppe usw. — P. Blumberg: Aminosäuren, Polypeptide.]

843. Holleman, A. F., Die direkte Einführung von Substitutenten in den Benzolkern. Ein Beitrag zur Lösung des Substitutionsproblems in aromatischen Verbindungen. Leipzig 1910.

844. Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 3. Auflage. Lieferung 1/2. Hamburg und Leipzig 1910.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus. Der Schriftführer: F. Mylius.

Auszug aus dem

Protokoll der Vorstandssitzung

vom 30. Mai 1910.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: H. Wichelhaus, O. Diels, S. Gabriel, L. Knorr, B. Lepsius, C. Liebermann, W. Marckwald, F. Mylius, F. Oppenheim, R. Pschorr, W. Will, sowie der Generalsekretär Hr. P. Jacobson.

Auszug aus Nr. 57. Der Vorstand beschließt die Herausgabe eines dritten Zentralblatt-Generalregisters, welches die Jahrgänge 1907—1911 umfassen und bis zum Oktober 1912 fertiggestellt werden soll. Mit der Bearbeitung wird der stellvertretende Redakteur des Zentralblatts, Hr. Dr. I. Bloch, beauftragt.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus. Der Schriftführer: F. Mylius.

Mitteilungen.

276. K. A. Hofmann und H. Kirmreuther: Verbindungen von Trinitrobenzol mit Hydrazin, Phenylhydrazin und Azobenzol, ein Beitrag zur Kenntnis der Nebenvalenzen der Nitrogruppe.

[Mitteilung a. d. Chem. Lab. d. Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 26. Mai 1910.)

Additionsverbindungen von Trinitrobenzol mit Aminen sind von Hepp[1]), von Nölting und Sommerhoff[2]), von Ciusa[3]) und Korczynski[4]) in großer Anzahl dargestellt worden. Nach A. Werner[5]) beruht die Bildung dieser meist stark gefärbten Körper auf der Absättigung von Nebenvalenzen der Nitrogruppen mit den Stickstoffatomen der Amine entsprechend dem Schema $R.NO_2 \ldots NR_3$, wobei die Absättigung von Nebenvalenzen an der Nitrogruppe allgemein das Auftreten von Farbenerscheinungen zur Folge hat.

Im Verlaufe einer Untersuchung, die bezweckte, zwischen Dielektrizitätskonstante und chemischem Bindungsvermögen nähere Beziehungen festzustellen, haben wir gefunden, daß Trinitrobenzol mit Hydrazin, Phenylhydrazin und Azobenzol schön krystallisierte Verbindungen: $C_6H_3(NO_2)_3, 2NH_2 . NH_2$, $C_6H_3(NO_2)_3, N_2H_3 . C_6H_5$ und $2C_6H_3(NO_2)_3, 1C_6H_5 . N_2 . C_6H_5$ bildet. Die beiden ersteren zeigen tiefrote Farbe mit grünem Reflex, die letztere ist orangefarben.

Wir halten diese Körper für reine Molekülverbindungen, in denen der Zusammenhalt durch die Nebenvalenzen zwischen den

[1]) Ann. d. Chem. **215**, 367.
[2]) Diese Berichte **39**, 76 [1906], siehe dort auch die übrige Literatur.
[3]) Gazz. chim. Ital. **36**, II, 94. [4]) Zentralbl. **1908**, II, 2010.
[5]) Diese Berichte **42**, 4324 [1909].

Stickstoffatomen bewirkt wird, da einfache Lösungsverfahren die Komponenten unverändert zurückgewinnen lassen. Z. B. wird das Trinitrobenzol-dis-hydrazin schon durch Wasser quantitativ in reines Trinitrobenzol und Hydrazin gespalten.

Der direkte Vergleich mit den Hydrazinsalzen der Nitrophenole: *o*-Nitrophenol-Hydrazin, *p*-Nitrophenol-Hydrazin und pikrinsaurem Hydrazin zeigte, daß diese viel heller, nämlich gelb bis orange, und auch schwächer gefärbt sind als unsere Trinitrobenzolhydrazine. Daraus folgt, daß die Betätigung von Nebenvalenzen an den Nitrogruppen stärker und tieferfärbend (bathochrom) wirkt als die von Hauptvalenzen in den Nitrophenolsalzen, obwohl in diesen nach der früheren Auffassung neben der chromophoren Nitrogruppe die zumal bei Salzbildung auxochrome Hydroxylgruppe vorhanden ist, oder nach der neueren Formulierung durch Hantzsch[1]) die chinoide *aci*-Nitroform vorliegt.

Daß die Nitroderivate der Homologen des Benzols, auch solche mit aromatisch gebundenem Wasserstoff, zur Bildung von Additionsprodukten weniger befähigt sind als die Derivate des Benzols selbst, ist bereits bekannt[2]). Demgemäß bleiben Trinitroxylol und Trinitromesitylen zum Unterschied vom Trinitrobenzol ungefärbt, wenn man die Lösungen in absolutem Alkohol mit Hydrazinhydrat versetzt, und krystallisieren unverbunden wieder aus.

Trinitrotoluol bildet wohl eine rote Lösung, aber wir konnten daraus keine reinen Krystalle gewinnen, da das rote Additionsprodukt auf dem Tonteller sofort entfärbt wird unter Hydrazinverlust und Rückbildung von Trinitrotoluol.

Trinitrobenzol-dis-hydrazin, $C_6H_3(NO_2)_3, 2NH_2.NH_2$,

wird dargestellt, indem man zu der Lösung von 1 g Trinitrobenzol in 90 ccm absolutem Alkohol die reichlich doppelt molekulare Menge Hydrazin hinzufügt. Sofort tritt tiefrote Färbung auf, und nach kurzem Verweilen bei 0° scheiden sich metallisch grün glänzende Prismen mit aufgesetzten Domen ab, die im durchfallenden Licht tiefrot erscheinen. Nach kurzem Waschen mit eiskaltem, absolutem Alkohol und Trocknen im Vakuum ist die Verbindung vollkommen rein.

0.1300 g Sbst.: 0.1252 g CO_2, 0.0512 g H_2O. — 0.0944 g Sbst.: 30.4 ccm N (19°, 720 mm).

$C_6H_3(NO_2)_3, 2N_2H_4$. Ber. C 25.99, H 3.97, N 35.38.
Gef. » 26.26, » 4.37, » 35.26.

Die Krystalle schmelzen bei 122—123° unter lebhafter Gasentwicklung und verpuffen bei schnellem Erhitzen über freier Flamme. Äther und Benzol lösen nicht, Alkohol erst in der Wärme mit roter Farbe. Durch Wasser er-

[1]) Diese Berichte **39**, 1086 [1906]. [2]) Diese Berichte **42**, 4325 [1909].

folgt sogleich Spaltung, die beim Erwärmen nach wenigen Minuten vollständig ist. In Lösung geht das freie Hydrazin und zurückbleibt das unveränderte Trinitrobenzol. Dieses wurde außer durch den Schmp. 122—123° auch durch eine Stickstoffbestimmung identifiziert.

0.1128 g Sbst. nach Dumas: 20.6 ccm N (18.5°, 718.5 mm).

$C_6H_3(NO_2)_3$. Ber. N 19.71. Gef. N 19.87.

Das Hydrazin wiesen wir mit der Fehlingschen Lösung nach und bestimmten es quantitativ durch Titration mit $^1/_{10}$-*n*. Schwefelsäure und Kongo als Indicator: gefunden 22.16 % Hydrazin, berechnet 23.10 % Hydrazin.

Dieses Trinitrobenzol-dis-hydrazin übertrifft die Hydrazinsalze der Nitrophenole nach Tiefe und Stärke der Färbung sehr bedeutend. Während die $^1/_{20}$-molare Lösung von 1.065 g Trinitrobenzol in 100 ccm Sprit nach Zusatz von 2 ccm Hydrazinhydrat tiefrot erscheint, wird die gleichfalls $^1/_{20}$-molare Lösung von *p*-Nitrophenol nur gelb, die von *o*-Nitrophenol orangegelb: Pikrinsäure liefert sofort das bekannte gelbe Salz als Niederschlag. Auch das Hydrazinsalz vom *o*-Nitro-phenol ist in Alkohol schwer löslich, ca. 1:100, und fällt alsbald in langgestreckten, rechteckigen Platten aus, die parallel der Längsachse auslöschen und schönen Pleochroismus von hellgelb nach orange zeigen.

0.1224 g Sbst.: 0.1904 g CO_2, 0.0590 g H_2O. — 0.1158 g Sbst.: 25.2 ccm N (15°, 714 mm).

$NO_2.C_6H_4.OH,N_2H_4$. Ber. C 42.10, H 5.26, N 24.56.
Gef. » 42.35, » 5.34, » 23.91.

Durch verdünnte Schwefelsäure in Gegenwart von Sprit erfolgt glatte Spaltung in Hydrazinsulfat und *o*-Nitrophenol.

p-Nitrophenol-Hydrazin ist in Sprit leichter löslich als das vorhergehende Salz und krystallisiert erst beim Einengen der citronengelben Lösung in langgestreckten, flachen, orangegelben Prismen, von orangegelb nach braungelb pleochroitisch.

Trinitrobenzol-Phenylhydrazin, $C_6H_3(NO_2)_3,N_2H_3.C_6H_5$.

Fügt man zu der Lösung von 1 g Trinitrobenzol in 50 ccm absolutem Alkohol 3 ccm Phenylhydrazin, so färbt sich die Flüssigkeit tiefrot und scheidet in der Kälte alsbald dunkelrote Krystalle ab: langgestreckte, flache Prismen, vierseitig mit lebhaften Polarisationsfarben, parallel der Längsrichtung auslöschend, von rot nach gelb pleochroitisch.

0.1350 g Sbst.: 0.2228 g CO_2, 0.0448 g H_2O. — 0.1234 g Sbst.: 24 ccm N (16°, 719 mm).

$C_6H_3(NO_2)_3,N_2H_3.C_6H_5$. Ber. C 44.86, H 3.42, N 21.80.
Gef. » 45.01, » 3.68, » 21.43.

Die Krystalle sintern bei 75—80° zusammen und zerfallen bei höherer Temperatur mit Verpuffung.

Äther löst mit gelber, Alkohol und Benzol mit gelbroter Farbe.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ergab Mol. = 163, woraus folgt, daß die Verbindung $C_6H_3(NO_2)_3$, $N_2H_3.C_6H_5$ Mol. = 321 in Lösung weitgehend dissoziiert wird.

Verdünnte Salzsäure scheidet neben Trinitrobenzol das schwerlösliche Phenylhydrazin-chlorhydrat ab. Verdünnte Kalilauge löst mit derselben gelbroten Farbe, wie sie das Trinitrobenzol allein liefert; dann erfolgt unter Gasentwicklung Zersetzung des Phenylhydrazins.

Dis-Trinitrobenzol-Azobenzol, $[C_6H_3(NO_2)_3]_2, C_6H_5.N_2.C_6H_5$.

Aus der Lösung von 1 g Trinitrobenzol und 1.5 g Azobenzol in 50 ccm absolutem Alkohol scheiden sich in der Kälte orangefarbene Krystalle ab: viereckige Platten mit einem Winkel von ca. 85° und sehr lebhaften Polarisationsfarben.

0.1458 g Sbst.: 0.2530 g CO_2, 0.0366 g H_2O. — 0.1428 g Sbst.: 24.6 ccm N (16°, 721 mm).

$2\,C_6H_3(NO_2)_3, 1\,C_6H_5.N_2.C_6H_5$. Ber. C 47.36, H 2.63, N 18.42.
Gef. » 47.32, » 2.78, » 19.03.

Bei 131—132° schmelzen die Krystalle zu einer roten Flüssigkeit, die beim Überhitzen verpufft. Alkohol, Äther, Benzol lösen mit einer von der des Azobenzols kaum verschiedenen gelben Farbe.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ließ die fast vollkommene Spaltung in die Komponenten erkennen.

---

277. W. Swientoslawski: Diazo- und Azoverbindungen. Thermochemische Untersuchung. III.

(Eingegangen am 6. Mai 1910.)

In der vorliegenden Mitteilung[1]) gehen wir zu der Thermochemie des Diazo-*p*-nitro-benzols über. Die in diesem Fall stattfindende Isomerisation der Diazoverbindung wurde in dem Calorimeter durchgeführt und die mit diesem Prozeß verbundene Wärmetönung gemessen. Die wichtigsten aus der Zahl der beobachteten Tatsachen sind diejenigen, welche einerseits zu der fast vollständigen Übereinstimmung der Wärmetönungen zweier Prozesse:

$$NO_2.C_6H_4.NH_2, HCl + ON.OH = NO_2.C_6H_4.NN.Cl + 2H_2O + Q\ Cal.,$$

$$NO_2.C_6H_4.NH_2, HCl + HO.NO = NO_2.C_6H_4.NH.NO + HCl + H_2O + Q\ Cal.,$$

andererseits zu der Pseudosalz-Bildungswärme der Isodiazoverbindung führen. Es ist aber zu beachten, daß die geringe Löslichkeit des *p*-Nitranilins in Wasser die Ausführung der Prozesse merklich erschwert. Deshalb behalten wir uns vor, eine Korrektion einzuführen, wenn weitere Untersuchungen, die mit anderen Diazoverbindungen durchgeführt werden, neues Material hervorbringen.

---

[1]) Mitteilung I und II vgl. diese Berichte **43**, 1479, 1488 [1910].

1. Diazo-*p*-nitrobenzol.

Diazotieren des *p*-Nitranilins in wäßriger Lösung ergab folgende Resultate.

Tabelle 1.

Mol. $NO_2.C_6H_4.NH_2$	Mol. HCl	Mol. $NaNO_2$	ΔT	K	P	Q Mol.
0.001539	0.02057	0.01427	0.140	508.48	49.23	18.78 Cal.
0.001539	0.02057	0.01427	0.141	508.48	49.23	19.15 »
0.001647	0.02057	0.01427	0.143	558.18	49.23	18.57 »
0.001647	0.02057	0.01427	0.145	558.18	49.23	19.25 »
0.001756	0.01372	0.01427	0.135	558.18	41.26	19.41 »
0.001848	0.01029	0.00571	0.099	556.35	19.70	19.14 »
0.001848	0.01029	0.00571	0.096	556.35	19.70	18.24 »
0.001848	0.01029	0.00571	0.097	556.35	19.70	18.54 »
						Mittel + 18.89 Cal.

d. h.

$$NO_2.C_6H_4.NH_2, HCl_{(l)} + HO.NO_{(l)} = NO_2.C_6H_4.NN.Cl_{(l)} + 2H_2O_{(fl)} + 18.89 \text{ Cal.}$$

Die Wärmetönung Q ist aus drei Größen zusammengesetzt:

$$Q = A + q_2 - q_1,$$

wo A die wirkliche Diazotierungswärme, q_1, q_2 die Neutralisationswärme des *p*-Nitranilins und des *p*-Nitrodiazoniumhydroxyds bedeuten. $q_1 = 1.81$ Cal. nach Louginins[1]) Messungen. Somit:

$$A + q_2 = 20.70 \text{ Cal.}$$

Um die in der wäßrigen Lösung bestimmte Größe Q zu bestätigen, wurde das Diazotieren in Essigsäure durchgeführt.

Tabelle 2.

Mol. $NO_2.C_6H_4.NH_2$	K	ΔT	Q Mol.
0.005332	264.30	0.375	18.67 Cal.
0.005332	312.90	0.310	18.19 »
0.009901	229.02	0.787	18.21 »
0.009901	282.76	0.652	18.62 »
			Mittel + 18.42 Cal.

d. h. $NO_2.C_6H_4.NH_2, CH_3.COOH_{(l)} + HO.NO_{(l)} = 2H_2O_{(l)} + NO_2.C_6H_4.NN(CH_3.COO)_{(l)} + 18.42$ Cal.

Diese Größe stimmt mit der in wäßriger Lösung bestimmten gut überein.

---

[1]) Ann. chim. phys. [5] **17**, 248 [1879].

Die Lösungswärme des Diazoniumchlorids, $NO_2.C_6H_4.N_2.Cl$, in Wasser wurde an drei Präparaten bestimmt.

Tabelle 3.

$NO_2.C_6H_4.N_2.Cl$ g	K	ΔT	Q Mol.
0.1421	256.57	— 0.009	— 3.00 Cal.
0.1245	256 57	— 0.009	— 3.44 »
0.5066	153.37	— 0.045	— 2.53 »
		Mittel	— 3.00 Cal.

Da die Präparate des Diazoniumsalzes nicht analysiert waren und eine Übereinstimmung der Resultate nicht erreicht wurde, kann die Lösungswärme — 3.00 Cal. nur als annähernder Wert angenommen werden. Der Richtung nach stimmt aber diese Größe mit derjenigen des Diazoniumchlorids, $C_6H_5.N_2.Cl$, gut überein.

Lösungswärme in Wasser		Lösungswärme in Wasser	
Phenyldiazoniumchlorid	—1.84 Cal.	*p*-Nitrophenyldiazoniumchlorid	—3.00 Cal.
Salzsaures Anilin . .	—2.71 »	*p*-Nitroanilin	—3.74 »

Es ist bemerkenswert, daß die Lösungswärme der Diazoniumderivate geringer als diejenige der Amine ist.

Führen wir die Korrektion — 3.00 Cal. für die Lösungswärme des Diazoniumchlorids ein, so erhalten wir:

$$NO_2.C_6H_4.NH_{2(fs)} + HCl_{(l)} + HO.NO_{(l)} = NO_2.C_6H_4.N_2.Cl_{(fs)} + 2H_2O_{(fl)} + 19.96 \text{ Cal.}$$

Die Isomerisation der Diazoverbindung durch Natronlauge wurde auf dreierlei Weise durchgeführt.

1. Überschuß an Natronlauge[1]).

Tabelle 4.

Mol. $NO_2.C_6H_4.NH_2$	Mol. HCl	Mol. $NaNO_2$	K	ΔT	ΔQ	P	Q Mol.
0.001539	0.02057	0.01427	603.48	0.326	196.74	175.56	13.76 Cal.
0.001848	0.01029	0.00571	606.35	0.171	103.69	76.96	14.46 »
0.001848	0.01029	0.00571	606.35	0.170	103.08	76.96	14.13 »
0.001848	0.01029	0.00571	606.35	0.169	102.25	76.96	13.69 »
						Mittel	+ 14.01 Cal.

2. Theoretische Menge des Natriumhydroxyds.

0.001278	0.01029	0.002856	583.35	0.200	116.67	100.56	12.61 Cal.

[1]) In der Tabelle 4 sind die zu dem Diazotieren gebrauchten Mengen des Amins, der Salzsäure und des Natriumnitrits angeführt. Über die Korrektur P siehe die erste Mitteilung.

3. Wirkung des Natriumhydroxyds auf das in Wasser gelöste Diazoniumchlorid.

Tabelle 5.

$NO_2.C_6H_4.N_2.Cl$ g	K	ΔT	ΔQ	Q Mol.
0 2666	353.83	0.052	18.40	12.80 Cal.
0.5066	202.00	0.180	36.36	13.31 »
			Mittel	+ 13.05 Cal.

Diese Daten zeigen, daß nur ein Molekül der Natronlauge mit dem Diazoniumchlorid reagiert, d. h., daß wir zu der Isodiazoverbindung $NO_2.C_6H_4.N_2.OH$, nicht aber zum Pseudosalz kommen.

Somit ist

$$NO_2.C_6H_4.NN.Cl_{(l)} + NaOH_{(l)} = NO_2.C_6H_4.N_2OH_{(l)} \text{ (Isodiazoverbindung)}$$
$$+ NaCl_{(l)} + \begin{cases} 13.05 \text{ Cal.} \\ 12.61 \text{ »} \\ 14.01 \text{ »} \end{cases}$$
$$\text{Mittel } + 13.22 \text{ Cal.}$$

D. h.

$$NO_2.C_6H_4.NN.Cl + H_2O = NO_2.C_6H_4.N_2OH \text{ (Isodiazoverbindung)}$$
$$+ HCl - 0.48 \text{ Cal.}$$

Also ist der Übergang vom Diazoniumchlorid zur Isodiazoverbindung und Salzsäure mit einem geringen Wärmeeffekt verbunden.

Hieraus ergibt sich noch weiter: Nehmen wir an, daß die Isodiazoverbindung die Konstitution des Nitrosoamins, $NO_2.C_6H_4.NH.NO$, besitzt, so können wir die Reaktionswärme der Nitrosamin-Bildung mit der Bildungswärme echter Nitrosamine aus sekundären Aminen und salpetriger Säure vergleichen. In einer der früheren Abhandlungen[1]) habe ich die Reaktionswärme des folgenden Prozesses gemessen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH_{(fl)} + HO.NO_{(l)} = H_2O_{(fl)} + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NO_{(l)} + 18.84 \text{ Cal.}$$

Es ist klar, daß diese Reaktion mit folgender:

$$NO_2.C_6H_4 \atop H\!>\!NH_{(fs)} + HO.NO_{(l)} = H_2O_{(fl)}$$
$$+ \begin{matrix} NO_2.C_6H_4 \\ H \end{matrix}\!\!>\!N.NO_{(fs)} + Q \text{ Cal.}$$

strukturidentisch ist, und daß die Reaktionswärme Q der letzteren

[1]) Ztschr. f. physikal. Chem. **72**, 63.

nicht wesentlich von der Größe 18.84 Cal. sich unterscheidet. Da aber der echte Diazotierungsprozeß:

$$NO_2.C_6H_4.NH_{2(fs)} + HCl_{(l)} + HO.NO_{(l)} = H_2O + NO_2.C_6H_4.N_2.Cl_{(fs)} + 19.96 \text{ Cal.}$$

einen Wärmeeffekt von 19.96 Cal. entwickelt, so geht klar hervor, daß der Übergang:

$$NO_2.C_6H_4.NNCl + H_2O = NO_2.C_6H_4.NH.NO + HCl + 18.84 - 19.96 = -1.12 \text{ Cal.}$$

von dem Diazoniumchlorid zu der Salzsäure und dem Nitrosamin mit Wärmeabsorption von etwa — 1.12 Cal. verbunden sein muß. Auf dem experimentellen Wege haben wir aber — 0.48 Cal. bestimmt.

Die Übereinstimmung ist nicht vollständig; doch ist zu beachten, daß die Größe Q nicht unmittelbar als 18 84 bestimmt war, und daß die Größe 13.22 Cal. nicht mit genügender Genauigkeit festgestellt werden kann, da der Überschuß an Natriumhydroxyd immer zu Pseudosalz-Bildung führt.

Um die Bildungswärme des Pseudosalzes der Isodiazoverbindung zu erhalten, bin ich von dem käuflichen Nitrosaminrot ausgegangen und habe letzteres mit bestimmten Mengen Salzsäure in die feste Isodiazoverbindung $NO_2.C_6H_4.NH.NO$ verwandelt. Die Ausführung war folgende: 5 g Nitrosaminrot wurden in 400—600 g Wasser gelöst, durch Titration neutralisiert und dann mit einigen Tropfen überschüssiger Salzsäure bis zu dem Beginn des Ausfallens der festen Isodiazoverbindung $NO_2.C_6H_4.NH.NO$, versetzt und ins Calorimeter gebracht.

Am Ende des Versuchs mußte die Lösung neutral reagieren.

Tabelle 6.

Mol. HCl	K	ΔT	Q Mol.
0.0061521	396.57	0.112	7.22 Cal.
0.0061521	354.75	0.120	6.92 »
			+ 7.07 Cal.

Diese Größe entspricht dem Reaktionsschema:

$$NO_2.C_6H_4.N:N.ONa_{(l)} + HCl_{(l)} = NaCl_{(l)} + NO_2.C_6H_4.NH.NO_{(fest)} + 7.07 \text{ Cal.}$$

Nehmen wir an, daß die Lösungswärme des Nitrosamins derjenigen des *p*-Nitranilins (— 3.74 Cal.) gleich ist, dann erhalten wir:

$$NO_2.C_6H_4.N:N.ONa_{(l)} + HCl_{(l)} = NaCl_{(l)} + NO_2.C_6H_4.NH.NO_{(l)} + 3.33 \text{ Cal.,}$$

ferner

$$NO_2.C_6H_4.NH.NO_{(l)} + NaOH_{(l)}$$
$$= H_2O_{(fl)} + NO_2.C_6H_4.N:N.ONa_{(l)} \text{ (Isodiazoverbindung)} + 10.37 \text{ Cal.}$$

Diese Größe unterscheidet sich merklich von der Pseudosalz-Bildungswärme normaler Verbindungen, welche etwa 5.00 Cal. gleich ist.

Es ist klar, daß die Zahl 10.37 Cal. eine zusammengesetzte Größe ist: $q_3 + q_x = 10.37$, wo q_3 die echte Salzbildungswärme der Diazoverbindung, $NO_2.C_6H_4.N_2.OH$, und q_x die Wärmetönung des Übergangs vom Nitrosamin zu der Antidiazoverbindung $NO_2.C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{N}.\underset{\cdot\cdot}{N}.OH$ bedeutet.

Da die Lösung des Salzes $NO_2.C_6H_4.N:N.ONa$ neutral reagiert, ist es möglich, daß die Größe q_x nur sehr gering ist.

Es bleibt nur die Neutralisationswärme des Diazoniumhydroxyds q_2 zu bestimmen. Die enorme Unbeständigkeit des Diazoniumhydrats erlaubt nicht, diese Größe unmittelbar zu messen.

Die Kupplung mit β-Naphthol wurde auf zweierlei Weise durchgeführt: 1. Es wurde eine beliebige Menge Nitrosaminrot in Essigsäure gelöst und dann mit bestimmten Mengen β-Naphthol zu der festen Azoverbindung gekuppelt[1]), 2. theoretisch berechnete Mengen *p*-Nitroanilin und Natriumnitrit wurden in Essigsäure gelöst und wie oben mit β-Naphthol gekuppelt.

Tabelle 7, Nitrosamin in $CH_3.COOH$ gelöst.

β-$C_{10}H_7.OH$ g	K	ΔT	Q Mol.
0.4565	88.83	0.933	26.14 Cal.
0 2812	88.97	0.572	26.06 »
		Mittel	26.10 Cal.
$NO_2.C_6H_4.N:N(CH_3.COO)$ aus $NaNO_2$ und $NO_2.C_6H_4.NH_2$ dargestellt.			
0.2963	125.05	0.432	26.25 Cal.
0.8114	125.05	1.190	26.41 »
		Mittel	26.33 Cal.

Die beiden Reihen der Versuche stimmen gut überein.

$$NO_2.C_6H_4.N:N(CH_3.COO)_{(l)} + \beta\text{-}C_{10}H_7.OH_{(fs)}$$
$$= NO_2.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.OH_{(fs)} + CH_3.COOH + 26.21 \text{ Cal.}$$

[1]) Die erste Portion des β-Naphthols führt nicht zu dem erwähnten Schema, da noch eine Menge der Azoverbindung in der Lösung bleibt, deshalb sind die ersten Versuche in der Tabelle nicht angeführt.

Allgemeine Reaktionswärme des Azofarbstoff-Bildungsprozesses, berechnet für festes *p*-Nitroanilin und *β*-Naphthol und gelöste HNO_2:

Lösungswärme des *p*-Nitroanilins in $CH_3.COOH$	— 4.47 Cal.
Diazotierung in Essigsäure	+18.42 »
Kupplungsprozeß	+26.21 »
	+40.16 Cal.

Diese Größe weicht stark von der entsprechenden Reaktionswärme anderer Azofarbstoff-Bildungen ab, da aber *p*-Nitrodiazobenzol auch in anderer Hinsicht vereinzelt dasteht, müssen wir mit der Erklärung dieser Abweichung auf neue Untersuchungen warten.

Kiew, April 1910, Polytechnikum.

---

278. Eduard Buchner und Jakob Meisenheimer: Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung.

[IV. Mitteilung.]

[Aus dem Chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 27. Mai 1910.)

1. Rolle der Milchsäure.

Bei zellfreier Gärung des Zuckers war mehrfach die Bildung von Milchsäure festgestellt worden (siehe die früheren Mitteilungen [1]); in anderen Fällen verschwand dagegen sogar zugesetzte Milchsäure. Die Ursache, warum bei der Gärung durch Hefepreßsaft bald Zu-, bald Abnahme der Milchsäure stattfindet, konnte nicht aufgeklärt werden. Es scheint, daß der physiologische Zustand der verwendeten Hefe die Ursache vorstellt. Auch ein Zusammenhang zwischen vergorener Zuckermenge und verschwundener bezw. gebildeter Milchsäure ließ sich nicht feststellen. Insbesondere gelang es nicht, nachzuweisen, daß die nach beendeter Gärung nicht mehr auffindbare Milchsäure wirklich vergoren, d. h. in Alkohol und Kohlendioxyd umgewandelt worden war. Trotzdem ist es am wahrscheinlichsten, daß die bei der zellfreien Gärung auftretende Milchsäure dem Zucker entstammt und nicht etwa in einem der Fuselöl-[2]) oder der Bernsteinsäure-Bildung [3]) vergleichbaren Prozeß aus Abbauprodukten von Eiweißstoffen, z. B. aus Alanin oder Asparagin, entsteht; denn die Enzyme, welche jene

---

[1]) Diese Berichte **37**, 417 [1904]; **38**, 620 [1905]; **39**, 3201 [1906].

[2]) F. Ehrlich, Biochem. Ztschr. **1**, 8 [1906]. Diese Berichte **40**, 1027 [1907].

[3]) F. Ehrlich, Biochem. Ztschr. **18**, 391 [1909].

Vorgänge vermitteln, haben sich bisher im Preßsaft nicht nachweisen lassen[1]).

Eine endgültige Entscheidung darüber, ob die Milchsäure als Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung betrachtet werden dürfe, mit Hülfe der zellfreien Gärung herbeizuführen, ist demnach nicht gelungen. Wir haben sie daraufhin auf anderem Wege gesucht. Im allgemeinen wird man erwarten, daß ein Zwischenprodukt des Zucker-Zerfalles gelegentlich einmal bei der alkoholischen Gärung mit lebender Hefe aufzufinden sein und unter Umständen auch selbst durch lebende Hefe vergoren werden sollte[2]). Wie schon Pasteur zeigte, ist unter den Gärprodukten niemals Milchsäure anzutreffen, wenn nicht der Gärung durch reine Hefe zufällig eine solche durch Bakterien beigesellt ist, eine Tatsache, die auch durch unsere Versuche bestätigt wird.

Dagegen fehlen bis jetzt ausführliche Feststellungen über das Verhalten der Milchsäure gegenüber lebender Hefe. Im Folgenden sind eine große Zahl von solchen beschrieben, bei welchen wir uns insbesondere nicht damit begnügt haben, das etwaige Verschwinden der Milchsäure nachzuweisen, sondern auch auf die allenfallsigen Gärprodukte, Alkohol und Kohlensäure, gefahndet haben. Um mit völliger Reinkultur einer Heferasse und gesichert vor Gasverlusten arbeiten zu können, wurde ein besonderer Gärapparat[3]) benutzt, der ausschließlich durch Glasschliffe mit Quecksilberverschlüssen gedichtet war. Die bei den quantitativen Versuchen durch das Vorkommen von Glykogen im Aussaatmaterial sowie in der Hefe am Schlusse der Versuche entstehenden Fehlerquellen ließen sich durch langes Stehen der herangewachsenen Aussaat unter Wasser, sowie durch Verlängerung der Versuchsdauer erfolgreich bekämpfen. Ein Wachstum der Hefe während der Versuche war durch Verwendung einer stickstofffreien Gärlösung, bestehend lediglich aus Zucker und Leitungswasser, ausgeschlossen.

Die Bestimmung der Milchsäure machte große Schwierigkeiten. Nach mehreren mißglückten Versuchen erwies es sich als unumgänglich nötig, zunächst die Milchsäure durch erschöpfendes Ausäthern abzutrennen, worauf wir anfangs verzichten zu können glaubten, und sie dann erst zur Wägung in das Zinksalz überzuführen. Zur

---

[1]) Diese Berichte **39**, 3208 [1906].

[2]) Eine theoretische Notwendigkeit stellt allerdings ein derartiges Verhalten nicht vor, worauf A. Wohl, Biochem. Ztschr. **5**, 59 [1907], hingewiesen hat; vgl. dazu auch J. Tafel, diese Berichte **40**, 2318 [1907], sowie Buchner und Meisenheimer, Thiels Landwirtschaftl. Jahrbücher **38**, Ergänz.-Bd. **5**, 272 [1909].

[3]) Der Apparat ist in Thiels Landwirtschaftl. Jahrb. **38**, Ergänz.-Bd. **5**, 278 [1909] ausführlich beschrieben und abgebildet.

Extraktion bedienten wir uns dabei des Apparates von G. Schacherl mit der Abänderung von C. von der Heide[1]), der bei jeder Bestimmung mindestens 50 Stunden lang in Gang blieb.

Eine größere Anzahl von ausführlichen Versuchsreihen[2]) zeigten nun, daß die Milchsäure nicht vergoren wird; 3 besonders gut gelungene, bei welchen wir uns in Kontrollversuchen von der Zuverlässigkeit der Milchsäure-Bestimmung überzeugten und bei denen zum Teil Zucker zugesetzt wurde, um die Wahrscheinlichkeit der Zerlegung der Milchsäure zu erhöhen, sind im experimentellen Teil in Tabelle 1 unter Nr. I—III aufgeführt.

Dem Einwand, daß zu unseren Versuchen vielleicht nicht die richtige Heferasse verwendet worden sei, darf kaum großes Gewicht beigelegt werden; die von uns benützte Heferasse 792 ist eine viel verwendete, typische untergärige Brauereihefe[3]), für deren Überlassung wir dem Institut für Gärungsgewerbe zu Berlin (Hrn. Geheimrat M. Delbrück) zu Dank verpflichtet sind. Sollte sich tatsächlich irgend eine andere Hefe anders gegen Milchsäure verhalten, so müßte man wohl eher diesen Fall als einen anormalen betrachten. Schwerer wiegt dagegen unseres Erachtens ein darauf gestütztes Bedenken, daß die für die Hefe schädliche Milchsäure nur langsam in das Innere der Hefezellen hinein diffundiert, und daß gerade hierin ein Unterschied zwischen Preßsaft und der Hefe gegenüber Milchsäure gegründet ist. Um auch diese Möglichkeit auszuschließen, wurden 4 Versuchsreihen unter Anwendung von milchsauren Salzen angesetzt, die in Tabelle 1 unter Nr. IV—VII wiedergegeben sind. Bei den beiden ersten derselben, in Pasteur-Kolben ausgeführt, zeigte sich tatsächlich der erwartete Erfolg: die Milchsäure verschwand, und zwar um so mehr, je länger die Versuche dauerten. Daraufhin wurde in Versuchsreihe VI nicht nur auf Milchsäure geprüft, sondern auch die Bildung von Alkohol und Kohlendioxyd quantitativ verfolgt, wozu sich die Benützung des oben erwähnten Gärapparates als notwendig erwies. Nun war überraschenderweise nur ganz wenig Milchsäure verschwunden und dementsprechend auch keine Alkohol- und Kohlensäure-Produktion eingetreten. Wir suchten die Ursache des Unterschiedes zwischen den beiden ersten Versuchsreihen in Pasteur-Kolben und dem dritten im Gärapparat in dem mangelnden Luftzutritt bei Verwendung des letz-

---

[1]) Bericht der K. Lehranstalt für Weinbau in Geisenheim a. Rh. für **1906**, 253.

[2]) Genaue Angaben darüber siehe Thiels Landwirtschaftl. Jahrb. **38**, Ergänz.-Bd. **5**, 278 [1909]

[3]) F. Schönfeld u. W. Rommel, Wochenschr. f. Brauerei **23**, 523 [1906].

teren. In der Tat gingen bei den Versuchen der letzten Reihe VII, bei welchen Milchsäure im Gärapparat mit lebender Hefe unter mehrmaligem Luftzuleiten behandelt wurde, die Kohlendioxyd-Zahlen wieder erheblich in die Höhe, und auch die Milchsäure verschwand in etwas erhöhtem Umfange. Die Menge des Alkohols war geringer, da derselbe offenbar zu Assimilationsvorgängen aufgebraucht worden war. Daß die Abnahme der Milchsäure hier nicht den gleichen Umfang wie in den beiden Versuchsreihen IV und V erreichte, ist vielleicht auf eine Abschwächung der angewandten Hefe, verursacht durch das hier nötig gewordene andauernde Waschen mit sterilem Wasser behufs Entfernung des Glykogens, zurückzuführen.

Alle diese Versuche stimmen somit darin überein, daß Milchsäure von lebender Hefe weder vergoren, noch gebildet wird. Zu denselben Ergebnissen ist in den letzten Jahren auch A. Slator[1]) gekommen, welcher den Einfluß von Milchsäure-Zusätzen auf die Geschwindigkeit von Zucker-Gärungen durch den Druck der entwickelten Kohlensäure innerhalb sehr kleiner Zeiträume zur Messung brachte. Die Beweiskraft unserer ausführlichen Untersuchungen, die allein zu einer wirklichen Isolierung der unveränderten Milchsäure führten, ist jedoch eine erheblich größere.

Nach diesen Ergebnissen scheint die Annahme von Milchsäure als Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung nicht mehr genügend begründet.

Dazu kommt noch ein weiteres Moment, das in der Größe der Verbrennungswärmen dieser Verbindungen liegt. Die Differenz zwischen den Wärmewerten von Zucker und Milchsäure einerseits, bezw. von Zucker, dann Alkohol und Kohlensäure andererseits ist derart, daß sich der Übergang von Milchsäure in Alkohol und Kohlensäure unter geringer Wärmeaufnahme vollziehen müßte, d. h. die ganze, beim Zerfall des Zuckers auftretende Wärmemenge, und sogar noch etwas mehr, wird schon frei, wenn der Zucker in Milchsäure übergeht[2]). Auch diese Tatsache spricht nicht zugunsten der Annahme des letzteren Körpers als Zwischenprodukt.

2. Mögliche Vorstufen der Milchsäure.

Sieht man aus den eben entwickelten Gründen von der Annahme von Milchsäure als Zwischenprodukt ab, so kommen als solches zu-

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **89**, 141 [1906], **93**, 231 [1908]; diese Berichte **40**, 123 [1907].

[2]) Vgl. auch A. Wohl, Biochem. Ztschr. **5**, 61 [1907].

nächst einige Vorstufen der Milchsäure in Betracht[1]), d. h. Stoffe mit ebenfalls dreigliedriger Kohlenstoffkette, deren Entstehung aus dem Traubenzucker-Molekül theoretisch leicht zu erklären ist, und die ferner auf einfachem Wege in Milchsäure umgelagert werden können. Trifft diese letzte Bedingung zu, so würde das von uns beobachtete Auftreten von Milchsäure in geringen Mengen bei der zellfreien Gärung verständlich sein.

Als solche Vorstufen sind zu betrachten: Methyl-glyoxal, das in alkalischer Lösung wahrscheinlich leicht in Milchsäure übergeht[2]), dann Glycerinaldehyd, der einerseits in alkalischer Lösung in Dioxyaceton[3]), andererseits, wie J. Meisenheimer demnächst berichten wird, durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Methylglyoxal übergeführt werden kann, und endlich Dioxy-aceton, das sich in alkalischer Lösung in Glycerinaldehyd[3]) und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Methylglyoxal[4]) umlagert. Zur Prüfung der Frage, ob einer dieser Körper als Zwischenprodukt zu betrachten sei[5]), konnte entweder, soweit möglich, der direkte Nachweis des Auftretens bei der alkoholischen Gärung, oder die Vergärbarkeit durch lebende Hefe oder durch Hefepreßsaft herangezogen werden. Eine Klärung haben wir erst durch Darstellung der drei Körper in reinem Zustande und Vergleich ihrer Eigenschaften neben einander erreicht.

Methyl-glyoxal.

Über das Verhalten dieses Körpers gegenüber lebender Hefe liegen Versuche mit negativem Ergebnis von P. Mayer[6]) und von A. Wohl[7]), und gegenüber Hefepreßsaft von uns[8]) vor. Es tauchten aber Zweifel an der völligen Reinheit des damals nach der schwierigen Ozon-Methode von C. Harries und H. Türk[9]) dargestellten Präparates auf. Sofort nach Bekanntwerden bedienten wir uns deshalb des neuen

---

[1]) Die von R. Kusserow (Zentralbl. f. Bakt. II, **26**, 184 [1910] aufgestellten Hypothesen über den Verlauf des Zucker-Zerfalles stehen mit der Erfahrung in keinem Zusammenhang und wurden bereits von E. von Lippmann (Chem.-Ztg. **34**, 177 [1910]) mit Recht zurückgewiesen.

[2]) A. Wohl, Biochem. Ztschr. **5**, 56 [1907].

[3]) A. Wohl, diese Berichte **33**, 3099 [1900].

[4]) G. Pinkus, diese Berichte **31**, 32, 36 [1898].

[5]) Diese drei Stoffe sind leicht oxydierbar und könnten bei der gewöhnlichen Sauerstoffatmung der Pflanzen im Sinne S. Kostytschews (Biochem. Ztschr. **23**, 137 [1909]) ohne Schwierigkeit weiter verarbeitet werden.

[6]) Biochem. Ztschr. **2**, 435 [1907]. [7]) Biochem. Ztschr. **5**, 59 [1907].

[8]) Diese Berichte **39**, 3202 [1906]. [9]) Diese Berichte **38**, 1630 [1905].

ausgezeichneten Weges von A. Wohl und M. Lange[1]) zur Darstellung des Methylglyoxal-Acetals, welches nach Versuchen von J. Meisenheimer durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure glatt in Methylglyoxal übergeführt werden kann. Hefepreßsaft geriet nun auf Zusatz von Methylglyoxal (es wurden 1.4% hinzugegeben) nicht in Gärung; im Gegenteil wurde die Selbstgärung des Preßsaftes erheblich vermindert. Die Lösung färbte sich bald tief gelb, dann erschien ein gelbbrauner Niederschlag, und schließlich trat völlige Gerinnung ein, also eine chemische Reaktion, die wohl auf die Einwirkung der Aldehydgruppe auf die Eiweißkörper des Preßsaftes zurückzuführen ist. Ähnlich negativ verlief der Versuch bei Anwendung lebender Hefe. In allen Fällen war nach der volumetrischen Methode geprüft worden, nämlich durch Absperren der Versuchsflüssigkeiten im Eudiometerrohr über Quecksilber, ein Verfahren, welches außerordentlich empfindlich ist, so daß nach seinem negativen Ausfall auf gewichtsanalytische Versuche verzichtet werden konnte.

Infolge der Flüchtigkeit des Methylglyoxals mit Wasserdampf war noch eine Möglichkeit geboten, direkt auf das Auftreten dieses Körpers während des Gärungsverlaufes zu prüfen. Eine Preßsaft-Gärung wurde unter stark vermindertem Druck bei 20—30° in Gang gesetzt, der übergehende Wasserdampf verdichtet und gleichzeitig Wasser nachfließen gelassen. Das Destillat ergab beim Eindampfen mit Semicarbazid aber nicht das wohlbekannte Semicarbazon des Methylglyoxals; es konnte nur die Bildung von etwas Hydrazodicarbonamid[2]) nachgewiesen werden. Nach diesen Versuchen dürfte das Methylglyoxal aus der Reihe der möglichen Zwischenprodukte ausscheiden.

Glycerinaldehyd.

Mit dem Rohprodukt, das bei der Oxydation des Glycerins entsteht, und außer Glycerinaldehyd auch Dioxyaceton enthält, der sogenannten Glycerose, sind Gärversuche von J. van Deen[3]), Grimaux[4]) und von Emil Fischer und J. Tafel[5]) mit positivem Erfolge angestellt worden; auf dieses Gemenge kommen wir in dem Abschnitt über Dioxyaceton nochmals zu sprechen. Versuche über die Gär-

---

[1]) Diese Berichte **41**, 3612 [1908].

[2]) J. Thiele und O. Stange, Ann. d. Chem. **283**, 21 [1894].

[3]) Jahresberichte für Chemie **1863**, 501; zitiert nach E. Fischer, diese Berichte **23**, 2124 [1890].

[4]) Compt. rend. **104**, 1277 [1887].

[5]) Diese Berichte **22**, 110 [1889]; vgl. auch E. Fischer, Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente, Vorwort IV.

fähigkeit des reinen Glycerinaldehyds liegen vor von A. Wohl[1]) und von O. Emmerling[2]), welche beide eine Vergärung nicht erzielen konnten. Wir haben eine große Anzahl von Experimenten mit Material ausgeführt, welches nach der schönen Methode von A. Wohl[3]) hergestellt wurde. Zunächst erwies sich das Diäthylacetal des Körpers durch Preßsaft nicht vergärbar, da eine Verseifung des Acetals nachweislich nicht eintrat. Dagegen ergaben sämtliche mit Glycerinaldehyd selbst angestellten Versuche, daß derselbe sowohl durch Hefepreßsaft wie durch lebende Hefe zwar langsam und durchaus nicht vollständig, aber doch in sehr deutlich nachweisbarem Maße (etwa 10—25 %) vergärbar ist. Es liegen sowohl volumetrische als gewichtsanalytische Versuche vor. Bei letzteren wurde die Bildung von Kohlensäure und von Alkohol quantitativ verfolgt. Setzt man zu Hefepreßsaft Glycerinaldehyd bis zu 1 % der Lösung, so tritt bereits in einigen Stunden Braunfärbung der Flüssigkeit und schließlich auch Ausscheidung eines Niederschlags ein — Veränderungen, die erklären, daß die Gärungsvorgänge allmählich zum Stillstand kommen und keinen so großen Umfang erreichen, wie in 1-prozentiger Traubenzuckerlösung.

Vergebliche Versuche, Glycerinaldehyd in Gärungsflüssigkeiten mittels der Phloroglucin-Reaktion direkt nachzuweisen, hat W. Löb[4]) veröffentlicht.

Dioxy-aceton.

Während nach älteren Versuchen von Grimaux[5]) und neueren von G. Bertrand[6]) das Dioxyaceton durch Bierhefe vergärbar sein soll, kamen sowohl O. Piloty[7]), wie O. Emmerling[8]) zu dem entgegengesetzten Resultat. Nachdem jene Verbindung durch die vorzügliche Methode von G. Bertrand[9]) nunmehr in reinem Zustande leicht zugänglich geworden ist, haben wir ihre Gärfähigkeit eingehend geprüft. Dioxyaceton wird in 2-prozentiger Lösung von

[1]) Diese Berichte **31**, 1800 [1898]; A. Wohl und C. Neuberg, diese Berichte **33**, 3098 [1900].

[2]) Diese Berichte **32**, 543 [1899].

[3]) Diese Berichte **31**, 1796, 2394 [1898]; A. Wohl und C. Neuberg, diese Berichte **33**, 3095 [1900].

[4]) Ztschr. für Elektrochemie **13**, 511 [1907].

[5]) Compt. rend. **104**, 1277 [1887].

[6]) Ann. chim. phys. [8] **3**, 256 [1904].

[7]) Diese Berichte **30**, 3166 [1897]. [8]) Diese Berichte **32**, 543 [1899].

[9]) Ann. chim. phys. [8] **3**, 181 [1904]. Wir sind Hrn. G. Bertrand für Überlassung einer Reinkultur der Sorbose-Bakterien zu großem Danke verpflichtet.

konzentriertem Preßsaft bei Zusatz von Kochsaft[1]) unter Kohlendioxyd- und Alkohol-Bildung deutlich vergoren, ohne daß, wie beim Glycerinaldehyd, schon nach kurzer Zeit Trübung und Dunkelfärbung des Saftes eintritt. In 5 Tagen bildet sich dabei ebensoviel Kohlendioxyd wie mit 2-prozentiger Glucoselösung. Eine 5- und eine 10-prozentige Dioxyacetonlösung liefern nicht mehr Kohlendioxyd, offenbar wegen Schädlichkeit des Dioxyacetons, die nach einigen Tagen in Braunfärbung und Niederschlagsbildung hervortritt. Es ist wahrscheinlich, daß diese Erscheinungen auf den allmählichen Übergang von Dioxyaceton in Glycerinaldehyd zurückzuführen sind, welcher im Preßsaft die erwähnten Vorgänge, wie oben schon berichtet, erzeugt; direkt nachzuweisen war allerdings Glycerinaldehyd in den vergorenen Dioxyacetonlösungen nicht. Nach der Menge des Kohlendioxyds und Alkohols zu schließen, gelang es 80—90 % des Dioxyacetons zu vergären, allerdings nur dann, wenn mit einem Gemenge von Preßsaft und Kochsaft gearbeitet wurde; letzterer enthält den als Ko-Enzym bezeichneten Hilfsstoff, welcher merkwürdigerweise die Vergärung kleiner Mengen von Dioxyaceton viel stärker begünstigt, als die entsprechender Mengen Traubenzucker. Daß die Gärung viel langsamer einsetzt als bei Traubenzucker, beruht nachweislich nicht darauf, daß die Auflösung des Dioxyacetons in Wasser zunächst ähnlich wie es für Glycerinaldehyd nachgewiesen ist[2]), in bimolekularer Form[3]) erfolgt; denn auch erhitzte, ohne Zweifel die monomere Form enthaltende Lösungen gären nicht schneller an.

Zur Ergänzung dieser Versuche mit Hefepreßsaft haben wir auch noch einen volumetrischen Versuch über das Verhalten des Dioxyacetons gegenüber lebender Hefe ausgeführt und in 2-prozentiger Lösung bei Zimmertemperatur bereits nach einem Tag gegen 50 % der Theorie an Kohlendioxyd erhalten. Dieses Ergebnis ist noch erheblich günstiger als die von G. Bertrand[4]) mitgeteilten Zahlen, welcher im besten Falle, nach dem gebildeten Alkohol zu schließen, nur 25 % der Triose vergären konnte. Es kann dies daran liegen, daß die von Bertrand benutzten vier Heferassen zufällig keine besonders geeigneten waren, oder wahrscheinlicher daran, daß die infolge der Anordnung benötigte längere Dauer der Versuche genügende Zeit zu der ungünstigen Umlagerung von Dioxyaceton in Glycerinaldehyd bot.

---

[1]) Aufgekochter Hefepreßsaft, der die Gärwirkung erhöht. Vgl. A. Harden und W. Young, Proc. Chem. Soc. **21**, 189 [1905]; E. Buchner und H. Haehn, Biochem. Ztschr. **19**, 192 [1909].

[2]) A. Wohl, diese Berichte **31**, 2395 [1898].

[3]) G. Bertrand, Ann. chim. phys. [8] **3**, 255 [1904].

[4]) Ebenda [8] **3**, 257 [1904].

Bertrand hat mit winzigen Hefeaussaaten gearbeitet und dieselben während des Versuches erst heranwachsen lassen, wogegen wir von vornherein große Hefemengen (1 g) ausgesät haben.

Möglicherweise konnte die Glucose bei der Gärung zunächst in ein äquimolekulares Gemenge von Dioxyaceton und Glycerinaldehyd zerfallen. Zwei mit einem künstlich hergestellten derartigen Gemenge und Hefepreßsaft ausgeführte Gärversuche ergaben aber kein befriedigendes Resultat. Frühere Versuche mit sogenannter Glycerose sind im Abschnitt über Glycerinaldehyd erwähnt.

Die im Vergleiche mit dem Verhalten der beiden anderen Vorstufen der Milchsäure außerordentlich große Gärfähigkeit des Dioxy-acetons, welche in einigen Versuchen direkt der des Traubenzuckers gleichkam, lassen die hypothetische Annahme der intermediären Bildung dieses Körpers als die geeignetste erscheinen, um den Mechanismus des Zucker-Zerfalles zu erklären. Im Verfolge dieser Vorstellungen wird der Name Zymase auch in Zukunft als Sammelbegriff erscheinen, umfassend die Enzyme, welche bei der Zerlegung des Zuckers direkt beteiligt sind. Für den Begriff der Lactacidase, des Enzyms, welches die zweite Phase des Gärungsvorganges, den Zerfall der Milchsäure in Alkohol und Kohlendioxyd bewerkstelligen sollte[1]), wird zukünftig allerdings ein anderer einzutreten haben.

Auch andere Tatsachen stimmen mit der Annahme von Dioxyaceton als wahrscheinlichem Zwischenprodukt überein. Zunächst ist dieser Körper mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, wie wir tatsächlich auch bei der zellfreien Gärung im Vakuum kein flüchtiges Produkt nachweisen konnten. Dann besitzt das Dioxyaceton symmetrischen Aufbau. Sein Auftreten als Zwischenprodukt würde also leicht verständlich machen, daß uns bei der zellfreien Gärung sowohl von Rohrzucker, als von Traubenzucker immer die racemische Modifikation dieser Säure begegnete[1]). Endlich zeigt die von uns bei der zellfreien Gärung in erhöhtem Umfange nachgewiesene Glycerinbildung[2]) (3—8 % des Zuckers) die Neigung der sechsgliederigen Glucosekette in dreigliederige Kohlenstoffketten gespalten zu werden. Durch Reduktion kann Dioxyaceton leicht in Glycerin übergeführt werden[3]).

Der Nachweis des Auftretens von Dioxyaceton bei der alkoholischen Gärung des Zuckers soll nach einer vorläufigen Mitteilung von P. Boysen-Jensen[4]) vor kurzem gelungen sein. In Anbetracht der

---

[1]) Diese Berichte **38**, 621 [1905]. [2]) Diese Berichte **39**, 3203 [1906].
[3]) O. Piloty, diese Berichte **30**, 3167 [1897].
[4]) Ber. d. Deutsch. Botan. Ges. **26a**, 666 [1908].

ungünstigen, den Nachweis sehr erschwerenden Eigenschaften des Dioxyacetons wird die Stichhaltigkeit dieser Notiz erst nach Erscheinen der ausführlichen Veröffentlichung zu beurteilen sein.

Über die Glycerin-Bildung bei der zellfreien Gärung.

Die früheren Versuche über Glycerinbildung bei der Zuckergärung durch Hefepreßsaft[1]) hatten noch offen gelassen, ob die Bildung jenes dreiwertigen Alkohols tatsächlich auf Kosten von Zucker erfolgt. Wir haben diese Lücke nunmehr durch einige Versuche ausgefüllt und uns dabei der Glycerin-Bestimmung von S. Zeisel und R. Fanto[2]) bedient, die auch hier treffliche Dienste geleistet hat. Die Fehler, welche andere flüchtige Jodverbindungen liefernde Bestandteile des Preßsaftes verursachen, mußten natürlich durch Kontrollversuche ausgeschaltet werden. Bei der Selbstgärung gingen die für Glycerin gefundenen Zahlen um ein Geringes in die Höhe, etwa um so viel, wie der hierbei vergorenen Zuckermenge entsprach. Nach Zusatz von Traubenzucker dagegen entstanden erhebliche Mengen von Glycerin, nämlich 5—6 % des verbrauchten Zuckers. In Übereinstimmung mit unseren früheren Versuchen ergibt sich also auch hier wieder eine Steigerung gegenüber der bei der Gärung mit lebender Hefe gebildeten Glycerinmenge. Ferner ist die von F. Ehrlich[3]) und früher schon von J. R. Carracido[4]) geäußerte Ansicht, daß das Glycerin nicht dem Zucker, sondern vielleicht Eiweißkörpern bezw. Nucleinsubstanzen entstamme, hiermit widerlegt.

4. Gärversuche mit Äthylidenoxyformiat.

Im Verfolg des Gedankenganges von H. Schade[5]), nach dem der Zucker zuerst in Milchsäure und diese dann in Acetaldehyd und Ameisensäure zerfallen sollte, welche Stoffe sich unter dem Einfluß der Hefeenzyme in Alkohol und Kohlendioxyd umlagern würden, haben wir seinerzeit in Aussicht gestellt, die Einwirkung von Hefepreßsaft auf ein Gemenge von Acetaldehyd und Ameisensäure zu studieren[6]). Da der direkte Zusatz dieser Stoffe sich wegen ihrer schädlichen Wirkung verbat, wurden die Versuche mit Äthylidenoxyformiat, dem Ameisensäure-Halbacetal-Anhydrid des Acetaldehyds von der Formel $CH_3.C<^{O}_{O.CHO}\ ^{OHC.O}>C.CH_3$, ausgeführt, welcher Körper

[1]) Vergl. Fußnote 2, S. 1781.
[2]) Ztschr. für analyt. Chem. **42**, 551 [1903].
[3]) Biochem. Ztschr. **18**, 423 [1909].
[4]) Ref. Biochem. Zentralbl. **3**, 439 [1904/05]; Chem.-Ztg. **34**, 76 [1910].
[5]) Ztschr. für physikal. Chem. **57**, 1 [1906].
[6]) Diese Berichte **39**, 4218 [1906],

sich allmählich in die obigen Komponenten spalten muß. Die Versuche verliefen negativ: Gasentwicklung trat nicht ein; sehr bald machte sich die Säurewirkung der Spaltprodukte durch Fällungserscheinungen im Preßsaft bemerkbar. Als wir bei anderen Versuchen Natriumphosphat zusetzten, ergab sich scheinbar das gewünschte Resultat, indem nur bei gleichzeitigem Zusatz von Äthylidenoxyformiat deutliche Gärung eintrat. Es erwies sich aber, daß diese Erscheinung nur auf den Ausgleich der Alkaliwirkung des Dinatriumphosphats durch die entstehende Ameisensäure zurückzuführen war, wie im experimentellen Teil ausführlicher erörtert wird. Somit ist es nicht gelungen, für die Hypothese von Schade eine experimentelle Stütze zu gewinnen.

Wenn auch ohne Zusammenhang mit dem bisher Besprochenen sei hier erwähnt, daß einige Versuche, α-Glucoheptose durch Preßsaft zu vergären, ohne Ergebnis verliefen, und daß wir beabsichtigen, auch Octose und Nonose in dieser Hinsicht zu prüfen.

5. Bildung von Alkohol und Kohlendioxyd.

Gelegentlich der oben beschriebenen quantitativen Versuche über das Verhalten der Milchsäure gegenüber lebender Hefe sind auch eine größere Anzahl von Alkohol- und Kohlendioxyd-Bestimmungen bei der alkoholischen Gärung des Zuckers mit absoluten Reinkulturen ausgeführt worden. Dabei wurden als Durchschnitt von 4 Versuchen 49.73 % des Rohrzuckers als Alkohol und 49.12 % als Kohlendioxyd wiedergefunden, was einen Quotienten $\frac{\text{Alkohol}}{\text{Kohlendioxyd}}$ im Werte von 1.01 ergibt. Die Gärungsgleichung erfordert einen Quotienten im Betrage von 1.04, wie er auch auf experimentellem Wege sowohl von L. Pasteur[1]) wie von M. Jodlbauer[2]) im Laboratorium Soxhlets ermittelt wurde. Die von uns gefundenen niedrigeren Alkohol-Zahlen sind wohl damit zu erklären, daß unsere Gärungen viel länger ausgedehnt wurden als die Jodlbauers, um auch noch das in der Hefe aufgespeicherte Glykogen zu vergären; mit der Gärdauer aber wächst nach Versuchen von L. Lindet und P. Marsais[3]) ständig die Kohlendioxyd-Menge im Verhältnis zur Alkohol-Produktion. Die Menge Kohlendioxyd, welche die Theorie überschreitet, dürfte zum Teil auf Verbrennungsvorgänge zurückzuführen sein, zum Teil aber wird sie auch einfach das Korrelat bilden für die in der Gärungsgleichung nicht berück-

[1]) Ann. chim. phys. [3] **58**, 323 [1860].
[2]) Ztschr. für Rübenzuckerindustrie **38**, 308 [1888].
[3]) Compt. rend. **139**, 1223 [1904].

sichtigte Glycerinbildung, welche auf einer Reduktion des Zuckers beruht; die Kohlensäure ist das entsprechende Oxydationsprodukt.

6. Verhalten wäfsriger Zuckerlösungen beim Lagern.

Wie schon früher erwähnt[1]), haben wir eine sorgfältig sterilisierte 10-prozentige Traubenzuckerlösung in mehreren Einschmelzröhren bei Zimmertemperatur aufbewahrt, ab und zu eines der Rohre geöffnet und auf eingetretene Veränderungen geprüft. Ein jetzt nach 5 Jahren geöffnetes Rohr ergab keinen Kohlensäuredruck und auf Zusatz von Kalkwasser zur Lösung keine Trübung, ebenso blieb die Jodoform-Reaktion beim Destillat aus. Da die Flüssigkeit empfindlichem Lackmuspapier gegenüber ferner neutral reagierte und trotz Luftabschluß farblos war, ist der Zucker völlig unverändert geblieben. Die von W. Ostwald[2]) neuerdings wieder als wahrscheinlich hingestellte freiwillige Zersetzung einer wäßrigen Zuckerlösung zeigte sich somit innerhalb dieses Zeitraums bisher nicht als nachweisbar.

Hrn. Dr. E. L. Pinner, welcher uns bei den Versuchen mit Dioxyaceton und mit Glycerinaldehyd bestens unterstützte, sei auch hier unser Dank zum Ausdruck gebracht.

Experimenteller Teil.

1. Rolle der Milchsäure bei der alkoholischen Gärung mit lebender Hefe.

Versuchsanordnung und analytische Methoden sind bereits im allgemeinen Teil kurz beschrieben; bezüglich der Einzelheiten vergleiche man die frühere Abhandlung[3]). Nochmals eingehend geprüft wurde die Methode der Milchsäure-Bestimmung.

10 ccm Milchsäurelösung (entsprechend 0.985 g Milchsäure) wurden mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 10 ccm gesättigter Natriumsulfatlösung 72 Stunden lang im von der Heideschen Äther-Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Der Auszug wurde mit entwässertem Natriumsulfat über Nacht getrocknet, das Natriumsulfat abfiltriert, gründlichst ausgewaschen und schließlich der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein fast farbloser Sirup, der in Wasser aufgenommen und mit Zinkcarbonat gekocht wurde. Nach Abfiltrieren und sorgfältigem Auswaschen des Zinkcarbonats wurde die Lösung des Zinklactats auf etwa 5 ccm eingeengt und nach Zusatz von 15 ccm Alkohol über Nacht krystallisieren gelassen. Die farblose Krystallmasse wurde im Gooch-Tiegel abgesaugt, mit 75-prozentigem Alkohol nachgewaschen und bei 105° getrocknet. Durch Verarbeitung der Mutterlauge ließ sich noch etwas Zinklactat gewinnen. Die oben angegebene Menge von 0.985 g Milchsäure lieferte

---

[1]) Diese Berichte **38**, 623 [1905].

[2]) Werdegang einer Wissenschaft, Leipzig **1908**, 296.

[3]) Thiels Landwirtschaftl. Jahrbücher, **38**, Ergänzungsbd. **5**, 277 [1909].

so 1.260 g und in einem zweiten Versuch 1.240 g $(C_3H_5O_3)_2Zn$, entsprechend 0.934 bezw. 0.918 g Milchsäure (gleich 95.0 und 93.3 % der Theorie).

Daraus folgt, daß bei den Milchsäure-Bestimmungen nach unserer Methode immerhin mit einem Fehler von 5—10 % gerechnet werden muß.

Tabelle 1. Rolle der Milchsäure bei der alkoholischen Gärung mit lebender Hefe.

Sämtliche Versuche, außer IV, 2, 4, 6 und 8 sind mit absoluten Reinkulturen der Heferasse 792 durchgeführt.

Nr. des Versuchs	Die Hefe blieb unter Wasser liegen	Dauer der Gärung	Zugesetzte Menge in g			Nach beendeter Gärung gefunden in g		
			Rohrzucker	Milchsäure	Alkali	Kohlendioxyd	Alkohol	Milchsäure
I. 1	5 Tage	7 Tage	—	—	—	0.13	0.10	0.52
2	»	»	—	0.495	—	0.12	0.11	0.45
3	»	»	—	—	—	0.18	0.07	0.47
4	»	»	—	0.495	—	0.20	0.16	0.51
II. 1	4 Tage	8 Tage	20.00	—	—	9.84	9.93	0.66
2	»	»	20.00	0.495	—	9.74	9.84	0.53
3	»	»	20.00	—	—	9.86	10.02	0.58
4	»	»	20.00	0.495	—	9.70	9.94	0.48
III. 1	6 Tage	13 Tage	20.00	—	—	9.79	9.81	0.00
2	»	»	20.00	0.495	—	9.69	9.76	0.42
3	»	»	20.00	—	—	9.80	10.02	0.00
4	»	»	20.00	0.495	—	9.70	9.80	0.49
IV. 1	5 Stdn.	14 Tage	20.00	—	—	nicht bestimmt	nicht bestimmt	0.00
2[1])	»	»	20.00	—	—			0.00
3	»	16 Tage	20.00	0.99	0.8 g NaOH			0.76
4[1])	»	14 Tage	20.00	0.99	0.8 g NaOH			0.90
5[2])	»	18 Tage	20.00	—	—			0.00
6[1])	»	»	20.00	—	—			0.00
7	»	21 Tage	20.00	0.99	0.3 g NH_3			0.55
8[1])	»	22 Tage	20.00	0.99	0.3 g NH_3			0.39
V. 1	2 Tage	21 Tage	—	0.99	0.37 g Na_2CO_3			0.59
2	»	29 Tage	—	0.99	0.37 g Na_2CO_3			0.29
3	»	21 Tage	—	0.99	0.12 g NH_3			0.61
4	»	29 Tage	—	0.99	0.12 g NH_3			0.13
VI. 1	7 Tage	18 Tage	—	—	—	0.26	0.10	0.00
2	»	»	—	0.99	0.44 g NaOH	0.25	0.11	0.85
3	»	»	—	—	—	0.29	0.03	0.00
4	»	»	—	0.99	0.44 g NaOH	0.33	0.09	0.85
VII. 1	7 Tage	28 Tage	—	—	—	0.10	0.04	0.00
2	»	»	—	0.99	0.44 g NaOH	0.15	0.07	0.56
3[3])	»	»	—	—	—	0.27	0.00	0.00
4[3])	»	»	—	0.99	0.44 g NaOH	0.82	0.02	0.47

[1]) Mit der obergärigen Heferasse 797 ausgeführt.

[2]) Den Gärflüssigkeiten der Versuche IV, 5 und 6 waren außerdem je 2 g Asparagin zugefügt. [3]) Diese Versuche wurden wiederholt gelüftet.

Von den 7 in der Tabelle 1 angeführten Versuchen sind die 3 ersten bereits früher beschrieben; wir beschränken uns hier darauf, die Versuche IV—VII kurz zu erläutern:

IV. Am 14. 11. 08 wurden 4 Pasteur-Kolben mit je 200 ccm steriler Würze mit der untergärigen Heferasse 792 und 4 weitere Kolben mit der obergärigen Heferasse 797 geimpft. Alle 8 Kulturen entwickelten sich gut; am 19. 11. wurde das überstehende Bier abgeblasen und die klar abgesetzte Hefe in 8 neue Pasteur-Kolben mit je 500 ccm steriler Würze übergespült. Nach 4 Tagen war die Gärung wiederum beendet; die Kulturen kamen jetzt in Kolben mit je 1 l Nährlösung. Am 23. 11. wurde die Hefeernte gewaschen und nach 5-stündigem Absetzen mit sterilem Wasser in die eigentlichen Versuchsflüssigkeiten übergespült. Diese befanden sich in 8 Pasteur-Kolben; jeder Kolben war mit 400 ccm Leitungswasser und 20 g Rohrzucker beschickt: Kolben 3 und 4 enthielten außerdem 0.99 g Milchsäure und 2 ccm 30-prozentiger Natronlauge, Kolben 5 und 6 je 2 g Asparagin, Kolben 7 und 8 je 0.99 g Milchsäure und 1.5 ccm 25-prozentiges Ammoniak; die Alkalien waren erst nach erfolgter Sterilisation der Zuckerlösungen aus steriler Pipette hinzugegeben. Die Gärung ging rasch zu Ende; trotzdem blieben alle 8 Versuche 2—3 Wochen stehen. Die Aufarbeitung erfolgte in der früher angegebenen Weise; die Milchsäure wurde als Zinksalz gewogen. 1 und 2 ergaben keine Milchsäure, dagegen wurde in beiden Fällen etwas bernsteinsaures Zink (0.085 bezw. 0.075 g) gefunden.

Aus 3 ließen sich noch 1.25, aus 4 1.49 g wasserhaltiges Zinklactat isolieren; die Mutterlauge beider Salze enthielt auch Bernsteinsäure. 5 und 6 ergaben keine Milchsäure und nur Spuren von Bernsteinsäure, 7 lieferte 0.91 g, 8 0.64 g Zinklactat. Die aus allen diesen Versuchen gewonnenen Zinklactate waren optisch-inaktiv.

V. Es wurden 4 Proben der Heferasse 792 in der oben angegebenen Weise unter zweimaligem Umzüchten, erst in 200, dann in 800 ccm Nährlösung binnen 11 Tagen herangezüchtet und nach zweitägigem Wässern am 1. 2. 09 in die Versuchskolben übergeführt. Letztere waren natürlich vorher sterilisiert; sie enthielten je 400 ccm Leitungswasser und 0.99 g Milchsäure, aber keinen Zucker. Außerdem hatten 1 und 2 nach der Sterilisation noch einen Zusatz von 10 ccm genau 10-prozentiger, steriler Sodalösung, 3 und 4 von 10 ccm 10-prozentiger Sodalösung und der äquivalenten Menge steriler Salmiaklösung (10 ccm einer 3.74-prozentigen Lösung) erhalten. 1 und 3 wurden am 22. 2., 2 und 4 am 2. 3. aufgearbeitet. Gefunden: in 1 0.80 g Zinklactat (bei 105° getrocknet), entsprechend 0.59 g Milchsäure. In 2 0.39 g Zinklactat (wie oben), entsprechend 0.29 Milchsäure. In 3 0.82 g Zinklactat (wie oben), entsprechend 0.61 g Milchsäure. In 4 0.18 g Zinklactat (wie oben), entsprechend 0.13 g Milchsäure.

VI. Während die im vorigen Versuche verwendete Menge Alkali nicht zur völligen Neutralisation der zugefügten Milchsäure ausreichte, wurde in den beiden nächsten Versuchsreihen eine Lösung von milchsaurem Natrium mit einem ganz kleinen Überschuß (0.02 g) von wasserhaltiger Soda ange-

wandt; die Menge Milchsäure war die gleiche wie in der vorigen Versuchsreihe (0.99 g). Das Heranzüchten der Hefe erfolgte wie in V; die Hefenernte wurde binnen 7 Tagen dreimal mit sterilem Wasser gewaschen und am 6. 5. zum Versuche angesetzt, diesmal in dem mit Quecksilberverschlüssen gedichteten Gärapparat. 1 und 3 enthielten außer der Hefe nur 400 ccm Leitungswasser, 2 und 4 daneben noch das milchsaure Natrium. Nach Verlauf von 18 Tagen wurde in allen 4 Versuchen Kohlendioxyd (nach vorherigem Ansäuern mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure), Alkohol und Milchsäure bestimmt. In 1 wurden gefunden: 0.26 g Kohlensäure, 0.10 g Alkohol und keine Milchsäure; in 2 0.25 g Kohlensäure, 0.11 g Alkohol und 1.15 g Zinklactat (bei 105° getrocknet), entsprechend 0.85 g Milchsäure; in 3 0.29 g Kohlensäure, 0.03 g Alkohol und keine Milchsäure; in 4 0.33 g Kohlensäure, 0.09 g Alkohol und 1.15 g Zinklactat (wie oben), entsprechend 0.85 g Milchsäure.

VII. 28. 6. 09. Versuchsanordnung wie in VI. In Kolben 3 und 4 wurden etwa alle 4 Tage 0.5 l Luft unter Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln, die Versuchsflüssigkeiten vor Infektion zu schützen, eingeleitet. Am 26. 7. 09 erfolgte die Aufarbeitung. Gefunden: In 1 0.10 g Kohlensäure, 0.04 g Alkohol; in 2 0.15 g Kohlensäure, 0.07 g Alkohol und 0.75 g Zinklactat (wie oben), entsprechend 0.56 g Milchsäure; in 3 0.27 g Kohlensäure und 0.00 g Alkohol; in 4 0.82 g Kohlensäure, 0.02 g Alkohol und 0.63 g Zinklactat (wie oben), entsprechend 0.47 g Milchsäure.

2. Versuche mit Methyl-glyoxal.

Die im Nachstehenden wiedergegebenen Gärversuche nach der volumetrischen Methode wurden in folgender Weise ausgeführt: Graduierte Eudiometerröhren von 50 ccm Inhalt wurden zum größten Teil mit Quecksilber gefüllt, dann aus einer Pipette genau 5 ccm Preßsaft einfließen gelassen, Toluol usw. zugegeben und schließlich Quecksilber nachgefüllt, bis die Röhren voll waren. Beim Umdrehen der mit dem Daumen verschlossenen Röhren und Eintauchen in die Quecksilberwanne kam ab und zu eine Luftblase in das Rohr; hierdurch auftretende kleine Unregelmäßigkeiten wurden dadurch ausgeschaltet, daß stets der Anfangsstand notiert und bei den späteren Ablesungen berücksichtigt wurde. Als zweckmäßig erwies es sich, nicht das gebildete Gasvolumen, sondern den viel schärfer zu erkennenden Meniskus der Quecksilbersäule abzulesen. Schwankungen des Drucks und der Temperatur (es wurde stets bei Zimmertemperatur gearbeitet) blieben unberücksichtigt. Da die Röhren weit aus dem Quecksilberspiegel hervorragten, so begannen die Gärungen stets unter vermindertem Druck (von etwa 300—400 mm). Mit wachsender Gasmenge näherte sich der Druck im Innern der Röhren immer mehr dem Atmosphärendruck; auch darauf ist im allgemeinen keine Rücksicht genommen. Die in den Tabellen angeführten Zahlen beanspruchen also nicht den Wert einer exakten, quantitativen Bestimmung, sind aber

unter sich genügend vergleichbar. — Die in den späteren Abschnitten beschriebenen genauen gewichtsanalytischen Versuche sind nach dem früher[1]) angegebenen Verfahren ausgeführt. — Die Methylglyoxallösungen waren teils durch Destillation des rohen Methylglyoxals mit Wasserdampf, teils durch Auflösen des im Vacuum destillierten Präparates in Wasser gewonnen; der Gehalt der Lösungen an Methylglyoxal wurde durch Überführung in das sehr schwer lösliche Disemicarbazon kontrolliert.

Tabelle 2. Hefepreßsaft und Methylglyoxal.

Je 5 ccm Hefepreßsaft + 2 ccm Wasser, bezw. etwa 5-prozentige Methylglyoxallösung + 1 Tropfen Toluol über Quecksilber im Eudiometerrohr.

Nr. des Versuchs	Datum	Art des Preßsaftes	Zusatz	Kohlensäure in ccm nach Stunden				
				3	6	24	72	120
I. 1	26. 2. 09	aus Berliner Hefe	Wasser	2.5	6.0	19	36	—
2	»	»	$CH_3.CO.CHO$-Lsg.	2.5[2])	3.5	5	7	—
II. 1	14. 7. 09	»	Wasser	1.5	5.5	17	27	31
2	»	»	$CH_3.CO.CHO$-Lsg.	0.5[2])	1.0	4	6	6
III. 1	22. 7. 09	aus Münchener Hefe	Wasser	0.2	0.2	0.5	10	11
2	»	»	»	0.1	0.2	0.3	10	11
3	»	»	$CH_3.CO.CHO$-Lsg.	0.2[2])	0.3	0.4	1.5	1.5
4	»	»	»	0.2[2])	0.3	0.5	1	1
5[3])	»	»	Wasser	0.1	0.1	0 2	8	11
6[3])	»	»	»	0.1	0.1	0.2	8	10
7[3])	»	»	$CH_3.CO.CHO$-Lsg.	0.3[2])	0.5	0.8	2	2
8[3])	»	»	»	0.3[2])	0.4	0.7	2	2

Der Nachweis, daß das mit Wasserdämpfen flüchtige Methylglyoxal bei der Preßsaft-Gärung nicht auftritt, wurde in folgender Weise geführt: In einem 5-l-Rundkolben wurde eine Gärung von 400 ccm Preßsaft und 80 g Rohrzucker in Gang gesetzt. Der Kolben wurde in ein 30° warmes Wasserbad eingetaucht, durch ein weites Rohr luftdicht mit einem Kühler verbunden und mit einer sehr gut wirkenden Luftpumpe auf etwa 5 mm evakuiert. Das Destillat sammelte sich in einer mit Kältemischung gekühlten Vorlage; das abdestillierende Wasser wurde kontinuierlich durch nachfließendes ersetzt, so daß in der Gärflüssigkeit keine Konzentrationsänderung eintrat. In 4—6 Stunden destillierten etwa 2—3 l Wasser über; auch bei häufiger

[1]) Diese Berichte **39**, 3213 [1906].

[2]) War bereits nach 1 Stunde stark getrübt und gelbbraun gefärbt.

[3]) Dem Versuch wurde 0.2 g $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ zugesetzt.

Wiederholung des Versuchs konnte in dem Destillat mit Hilfe von Semicarbazid kein Methylglyoxal nachgewiesen werden.

3. Vergärung des Glycerinaldehyds.

Das Diäthylacetal des Glycerinaldehyds beeinflußt die Selbstgärung von Hefepreßsaft nicht: 10 ccm eines Glucose sehr gut vergärenden Saftes lieferten durch Selbstgärung ohne Zusatz in 3 Stunden 4.5, in 48 Stunden 25 ccm, bei Gegenwart von 2 g Acetal in entsprechenden Zeiten 5.5 und 24 ccm Kohlendioxyd. Bei Unterbrechung des Versuchs reduzierte der mit dem Acetal versetzte Preßsaft Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber sehr stark nach kurzem Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Tabelle 3. Vergärung des Glycerinaldehyds durch Hefepreßsaft.

Je 5 ccm Hefepreßsaft + angegebener Zusatz + 1 Tropfen Toluol, bezw. bei den Versuchen V—VII 0.3 % Phenol im Eudiometerrohr über Quecksilber; die Zahlen für die gebildete Kohlensäure sind Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Versuchen.

Nr. des Versuchs	Datum	Art des Preßsaftes	Zusatz von			Kohlensäure in ccm nach Stunden				
			Glucose g	Glycerinaldehyd g	$Na_2HPO_4 + 12 H_2O$ g	3	6	24	72	x[2])
I. 1	8. 2. 09	aus gelagerter Berliner Hefe	—	—	—	0.2	0.3	0.6	—	—
2	»		0.5	—	—	30	∞	∞	—	—
3	»		—	0.5[1])	—	2	4	6	—	—
II. 1	2. 3. 09	aus frischer Berliner Hefe	—	—	—	7.5	15	33	—	45
2	»		—	—	0.5	1.7	9	32	—	43
3	»		0.05	—	—	14	20	37	—	56
4	»		0.05	—	0.5	7	18	37	—	46
5	»		—	0.05	—	9	15	33	—	49
6	»		—	0.05	0.5	5	14	37	—	50
III. 1	9. 3. 09	aus gelagerter Berliner Hefe	—	—	—	0.7	1.3	5	6	6
2	»		—	—	0.5	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5
3	»		0.10	—	—	19	21	23	29	32
4	»		0.10	—	0.5	2	5	7	17	19
5	»		—	0.10	—	1.5	3	7	9	7
6	»		—	0.10	0.5	1	2	3	6	6

[1]) Rohsirup; zu allen anderen Versuchen diente reiner, krystallisierter Glycerinaldehyd.

[2]) Die in dieser Kolonne angeführten Zahlen sind nach völlig beendeter Gärung (4—14 Tagen) abgelesen; die Volumina sind (im Gegensatz zu den anderen Kolonnen) auf gleichen Druck reduziert, und zwar in II auf etwa 750, in III und VII auf 600, in IV und V auf 450 und in VI auf 400 mm Quecksilberdruck.

Nr. des Versuchs	Datum	Art des Preßsaftes	Zusatz von Glucose g	Zusatz von Glycerinaldehyd g	Zusatz von $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ g	Kohlensäure in ccm nach Stunden 3	6	24	72	x
IV. 1	19. 3. 09	aus gelagerter Berliner Hefe (Gemenge von Preßsaft und Kochsaft)	—	—	—	—	—	7	—	7
2	»		—	—	0.2	—	—	3	—	2
3	»		0.05	—	—	—	—	18	—	21
4	»		0.05	—	0.2	—	—	9	—	12
5	»		—	0.05	—	—	—	14	—	15
6	»		—	0.05	0.2	—	—	10	—	12
V. 1	12. 5. 09	wie in IV	—	—	—	0.4	—	7	—	13
2	»	»	—	—	0.5	0.4	—	2.5	—	4
3	»	»	0.10	—	—	16	—	25	—	ca. 50
4	»	»	0 10	—	0.5	6	—	16	—	» 45
5	»	»	—	0.10	—	2.5	—	10	—	13
6	»	»	—	0.10	0.5	2	—	7	—	13
VI. 1	19. 5. 09	wie in IV	—	—	—	0.1	0.3	1.5	—	6
2	»	»	—	—	0.5	0	0.1	0 1	—	0.4
3	»	»	0.05	—	—	6	8	11	—	ca. 30
4	»	»	0.05	—	0 5	1	1	3	—	» 25
5	»	»	—	0.05	—	0.2	1.3	5	—	9
6	»	»	—	0.05	0.5	0.1	0.3	0.6	—	4
VII. 1	17. 6. 09	aus München. Hefe (Gemenge von Preßsaft und Kochsaft)	—	—	—	0.5	—	5	10	15
2	»		—	—	0.2	0.2	—	1.5	7	10
3	»		0.05	—	—	8	—	18	23	31
4	»		0.05	—	0.2	7	—	15	20	25
5	»		—	0.05	—	2	—	9	13	19
6	»		—	0 05	0.2	1	—	6	10	16

Bezüglich der in Tabelle 3 wiedergegebenen Resultate der Gärversuche mit freiem Glycerinaldehyd und Hefepreßsaft ist noch zu bemerken, daß das in den Versuchen IV—VII verwendete Gemenge von Preßsaft und Kochsaft in folgender Weise gewonnen wurde: Frischer Preßsaft sowohl wie Kochsaft aus derselben Hefe wurden jeder für sich im Vakuum bei niederer Temperatur rasch etwa auf die Hälfte eingedampft und vor Ansetzung des Versuchs zu gleichen Teilen mit einander vermischt. Preßsaft aus frischer Berliner Hefe erwies sich für diese Versuche als unbrauchbar, da die hohe Selbstgärung die Resultate verwischte und verdeckte (II); durch dreitägiges Lagern der Hefe unter Wasser bei etwa 20° gelang es, den Glykogengehalt auf ein Minimum zu reduzieren. Die an und für sich schon stark gewässerte Münchener Brauereihefe von Schroder war ohne Vorbehandlung benutzbar.

Für die Gärversuche mit lebender Hefe (siehe Tabelle 4) fand bei etwa 200 Atmosphären entwässerte Berliner Brauereihefe Ver-

wendung. Bei Unterbrechung war die mit dem Glycerinaldehyd in Berührung gewesene Hefe abgestorben; sie saß als zusammengeballte gelbe Masse am Boden und war nicht mehr imstande, Zuckerlösungen in Gärung zu bringen.

Tabelle 4. Vergärung von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton durch lebende Hefe.

Je 5 ccm Wasser mit den angegebenen Zusätzen über Quecksilber im Eudiometerrohr. Die Zahlen für das gebildete CO_2 sind Mittelwerte aus 2 Versuchen.

Nummer des Versuches		Datum	Abgepreßte Brauereihefe	Zusatz von			CO_2 in ccm nach Stunden					
				Glucose	Glycerinaldehyd	Dioxyaceton	1	3	6	24	48	x [1])
			g	g	g	g						
I.	1.	9. 2. 09	1	—	—	—	0.9	3	—	10	13	18
	2.	»	»	—	0.15 [2])	—	2.5	6	—	15	20	30
II.	1.	25. 2. 09	0.5	—	—	—	0.7	2	3	5	7	9
	2.	»	»	0.05		—	10	15	19	21	23	26
	3.	»	»	—	0.05	—	0.9	2.5	4	7	10	14
	4.	»	»	0.025	0.025	—	4	7	10	13	15	18
III.	1.	6. 8. 09	1	—	—	—	0.0	0.1	—	3	5	13
	2.	»	»	—	—	0.10	0.3	3.3	—	21	25	30

Von gewichtsanalytischen Versuchen sei nur einer, der best gelungene, beschrieben (vergl. Tab. 5, I): Je 50 ccm Preßsaft-Kochsaft-Gemisch (von Versuch VII. der Tab. 3) gaben bei Gegenwart von 0.3 % Phenol als Antisepticum binnen 24 Stdn. 0.039 bezw. 0.042 g CO_2 ab, 2 gleiche mit je 0.50 g Glycerinaldehyd versetzte Proben in derselben Zeit 0.067 bezw. 0.068 g. Nach beendeter Gärung (12 Tagen) und Verdrängen des Kohlendioxyds durch Lufteinleiten waren die entsprechenden Zahlen 0.239 und 0.244, andererseits 0.276 und 0.272. In allen 4 Versuchen wurde der Alkohol abdestilliert und pyknometrisch bestimmt; es wurde gefunden: bei der Selbstgärung 0.122 und 0.116 g, bei der Glycerinaldehyd-Vergärung 0.187 und 0.186 g Alkohol. Es entstanden also bei der Vergärung von Glycerinaldehyd im Durchschnitt mehr: 0.034 g CO_2 und 0.068 g Alkohol.

[1]) Bei völlig beendeter Gärung nach 12 (I), 5 (II) und 10 (III) Tagen abgelesen; die Zahlen dieser Kolonne beziehen sich auf 20° und 600 mm Quecksilberdruck.

[2]) Rohsirup.

Tab. 5. Gewichtsanalytischer Nachweis der Vergärbarkeit des Glycerinaldehyds und Dioxyacetons durch Hefepreßsaft.

Als Antisepticum dienten bei I–V 0.3 % Phenol, bei VI 1 % Toluol; die gefundenen Zahlen sind Mittelwerte je zweier Versuche.

Nummer des Versuchs		Datum	Art des Preßsaftes	Saftmenge ccm	Zusatz von Glycerinaldehyd g	Zusatz von Dioxyaceton g	CO_2 in mg nach Stunden 24	48	96	288	nach Verdrängung des CO_2 durch Luft	Alkohol in mg
I.	1.	17. 6. 09	aus Münch. Hefe (Gemenge v. Preßsaft und Kochsaft)	50	—	—	40	59	74	146	241	119
	2.	»		»	0.50	—	68	88	102	183	274	187
II.	1.	30. 7. 09	wie I	50	—	—	—	38	58	—	176	125
	2.	»	»	»	—	1.00	—	348	372	—	596	555
					Glucose:							
III.	1.	14. 1. 10	frischer Berliner Preßsaft	20	—	—	18	—	12	—	—	—
	2	»		»	0.20	—	55	—	64	—	—	—
	3.	»	»	»	—	0.20	30	—	32	—	—	—
IV.	1.	1. 2. 10	wie I	20	—	—	28	48	—	—	69	—
	2.	»	»	»	0.40	—	104	142	—	—	172	—
	3.	»	»	»	—	0.40	104	136	—	—	204	—
V.	1.	10. 3. 10	20 ccm Münchener Preßsaft + 20 ccm Wasser	40	—	—	13	16	27	—	—	—
	2.	»		»	0.40	—	72	104	114	—	—	—
	3.	»		»	—	0.40	34	40	40	—	—	—
	4.	»	20 ccm desselben Preßsaftes + 20 ccm Kochsaft	»	—	—	61	77	96	—	—	—
	5.	»		»	0.40	—	81	109	121	—	—	—
	6.	»		»	—	0.40	59	95	107	—	—	—
VI.	1.	8. 3. 10	10 ccm Breslauer konz. Preßsaft [1]) + 10 ccm konz. Kochsaft [1])	20	2.0	—	640	850	1020	—	—	—
	2.	»		»	—	2.0	350	590	800	—	—	—

Tabelle 6. Vergärung des Dioxyacetons durch Hefepreßsaft.

Je 5 ccm Hefepreßsaft + angegebener Zusatz + 0.3 % Phenol (bezw. in I ein Tropfen Toluol) im Eudiometerrohr über Quecksilber; die angeführten Kohlendioxyd-Zahlen stellen das Mittel aus je 2 Versuchen dar.

Nummer des Versuchs		Datum	Art des Preßsaftes	Zusatz von Glucose g	Zusatz von Dioxyaceton g	Zusatz von $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$ g	CO_2 in ccm nach Stunden 3	6	24	72	x[1])
I.	1	22. 7. 09	aus Münchener	—	—	—	0.1	0.2	0.4	10	8
	2	»	Hefe	—	—	0.2	0.1	0.1	0.2	8	7
	3	»	»	0.10	—	—	19	23	28	30	29
	4	»	»	0.10	—	0.2	0.4	9	25	27	24
	5	»	»	—	0.10		7	14	20	23	21
	6	»	»	—	0.10	0.2	0.4	0.6	2	10	7
II.	1	30. 7. 09	aus Münchener	—	—	Glycerin-	0.4	—	2.5	5	8
	2	»	Hefe	0.10	—	aldehyd	15	—	23	30	35
	3	»	(Gemenge von	—	0.10	—	2.2	—	22	30	36
	4	»	Preßsaft und	—	0.25	—	2.5	—	23	39	50
	5	»	Kochsaft)	—	0.50	—	3	—	23	38	43
	6	»		—	0.05	0.05	2.5	—	10	14	12
III.	1[2])	29.10.09	aus gelagerter	—	—	—	0.1	—	0.4	4	—
	2	»	Berliner Hefe	0.10[3])	—	—	10	—	20	23	—
	3	»	»	0.10[4])	—	—	11	—	22	24	—
	4	»	»	—	0.10[3])	—	0.8	—	10	11	—
	5	»	»	—	0.10[4])	—	0.5	—	12	14	—
	6	»	»	—	—	0.10[3])	0.2	—	1.8	2.5	—
	7	»	»	—	—	0.10[4])	0.4	—	2.3	3	—
IV.	1	15. 3. 10	wie II	—	—	—	0.6	—	1.5	3	3
	2	»	»	0.10	—	—	10	—	19	24	24
	3	»	»	—	0.10	—	0.9	—	17	22	23
	4	»	»	—	0.10[5])	—	1.6	—	14	22	22
V.	1	3. 3. 10	eingedampfter	—	—	—	—	—	14	19	
	2	»	Berl. Preßsaft	0.10	—	—	—	—	28	36	—
	3	»	+ Wasser	—	0.10	—	—	—	23	31	—
	4	»	eingedampfter	—	—	—	—	—	17	28	—
	5	»	Berl. Preßsaft	0.10	—	—	—	—	26	37	—
	6	»	+ Kochsaft	—	0.10	—	—	—	27	38	—
VI.	1	7. 3. 10	eingedampfter	—	—	—	0.1	—	0.3	0.8	—
	2	»	Münch. Preßs.	0.20	—	—	3	—	31	44	—
	3	»	+ Wasser	—	0.20	—	0.2	—	3	6	—
	4	»	eingedampfter	—	—	—	0.1	—	0.6	1.7	—
	5	»	Münch. Preßs.	0.20	—	—	3	—	26	35	—
	6	»	+ Kochsaft	—	0.20	—	0.2	—	11	27	—
VII.	1	10. 3. 10	Münchener	—	—	—	0.2	0.2	0.6	1.1	1
	2	»	Preßsaft	0.10	—	—	10	14	19	22	22
	3	»	+ Wasser	—	0.10	—	0.3	0.4	2.5	4	4
	4	»	Münchener	—	—	—	0.2	0.2	1.2	2.1	3
	5	»	Preßsaft	0.10	—	—	12	12	16	20	24
	6	»	+ Kochsaft	—	0.10	—	0.4	1.2	10	16	20

[1]) Endablesungen nach ca. 8 Tagen bei gleichem Niveau (unter etwa 600—650 mm Quecksilberdruck) und einer Temperatur von 20—22°.

[2]) Unter Zusatz von 1 ccm Wasser. [3]) In 1 ccm Wasser kalt gelöst.

[4]) In 1 ccm Wasser heiß gelöst. [5]) Im Kochsaft heiß gelöst.

Vergärung des Dioxy-acetons.

Von den Resultaten der Tabelle 6 sei hervorgehoben, daß ein Vergleich der Versuchsreihen I und III mit II und IV, insbesondere aber die Serien V—VII sehr deutlich zeigen, daß nur bei Kochsaft-Zusatz, also bei Gegenwart von sehr viel Koenzym, das Dioxyaceton ebensogut wie Glucose vergoren wird. Aus den Reihen III und IV geht hervor, daß das kalt gelöste, also dimere Dioxyaceton (ebenso wie Glycerinaldehyd) zwar etwas langsamer angärt als die heiß gelöste, monomere Substanz, daß aber doch aus dieser Ursache die viel höhere Angärung der Glucose nicht zu erklären ist. In den Versuchen VI 3 und 6 und VII 3 und 6 wurde nach beendeter Gärung mit Phloroglucin auf etwa entstandenen Glycerinaldehyd geprüft; das Resultat war durchaus negativ. Versuch II 6 ergibt, daß künstlich hergestellte »Glycerose« nur schlecht vergärbar ist.

Glycerin-Bildung bei der zellfreien Gärung.

Der Saft, der zu diesen Versuchen Verwendung fand, hatte eine normale Gärkraft: 20 ccm lieferten unter den üblichen Bedingungen in 96 Stunden durch Selbstgärung 0.04 g, bei Gegenwart von 8 g Rohrzucker 0.94 g Kohlensäure. Zur Ausführung der Glycerin-Bestimmung nach S. Zeisel und R. Fanto[1]) wurden 20 ccm des Saftes bezw. der Inhalt eines Gärkolbens zum Vertreiben des Alkohols mit Wasser verdünnt, gekocht, filtriert, ausgewaschen, eingedampft und wieder auf 20 ccm gebracht; ein Viertel davon, also 5 ccm, dienten zur Bestimmung. Oder es wurden 5 ccm des Saftes direkt in den Stritarschen[2]) Kölbchen mit 20 ccm Wasser verdünnt und unter Überleiten eines Luftstroms wieder auf 5 ccm eingedampft. Je 5 ccm des frischen Saftes gaben nach Entfernung des Alkohols bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure nach der Vorschrift von Zeisel und Fanto 0.0780 g bezw. 0.0761 g AgJ (entsprechend 0.61% und 0.60% Glyceringehalt des Saftes), nach der Selbstgärung 0.0872 g, 0.0879 g und 0.0863 g AgJ (0.68%, 0.69% und 0.67% Glycerin) nach der Vergärung mit Rohrzucker unter den oben angegebenen Bedingungen 0.1477 g und 0.1619 g AgJ (1.16% und 1.27% Glycerin).

Gärversuche mit Äthylidenoxyformiat.

Das bei diesen Versuchen sich bildende Kohlendioxyd ist lediglich auf die Vergärung des im Saft enthaltenen Glykogens zurückzuführen, wie besonders deutlich daraus hervorgeht, daß der glykogenreiche Berliner Saft stets viel Kohlendioxyd ergab, während der gly

---

[1]) Ztschr. f. analyt. Chem. **42**, 551 [1903]. [2]) Ebenda **42**, 580 [1903]

kogenarme, aber sehr gärkräftige Münchener Saft fast gar kein Gas entwickelte. — Dinatriumphosphat verhindert oder verringert die Gärung kleiner Zuckermengen und des Glykogens, wie wir uns durch einen besonderen Versuch mit Glykogen-Zusatz überzeugten. Die günstige Wirkung des Äthylidenoxyformiat-Zusatzes auf die Vergärung der mit Natriumphosphat versetzten Preßsäfte beruht ausschließlich in einer Säurewirkung, denn eine Zugabe von Äthylidenoxyacetat hat denselben Erfolg; da letzterer Ester etwas schwerer löslich ist und langsamer verseift wird, setzt die Gärung weniger schnell ein.

Tabelle 7. Gärversuche mit Äthylidenoxyformiat.

Je 10 ccm Hefepreßsaft; Antisepticum: Toluol; im Eudiometerrohr über Quecksilber.

Nummer des Versuchs		Datum	Herkunft des Preßsaftes	Zusatz von $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ g	Zusatz von Äthylidenoxyformiat ccm	Zusatz von Äthylidenoxyacetat ccm	CO_2 in ccm nach Stunden 1	3	7	24	48
I.	1	7. 1. 08	aus Berliner Hefe	—	—	—	3.1	12	22	28	—
	2	»	»	1.0	—	—	0.3	0.5	1.2	7	—
	3	»	»	1.0	—	—	0.3	0.4	1.0	—	—
	4	»	»	—	0.2	—	2.2	5	7	6	—
	5	»	»	1.0	0.2	—	0.5	4	16	26	—
	6	»	»	1.0	0.2	—	1.2	7	18	25	—
II.	1	10. 1. 08	aus Münch. Hefe	—	—	—	0.2	1.2	4	5	—
	2	»	»	0.5	—	—	0.1	0.2	0.3	0.3	—
	3	»	»	0.5	—	—	0.2	0.3	0.4	0.4	—
	4	»	»	—	0.2	—	0.3	1.1	2.4	2	—
	5	»	»	0.5	0.2	—	0.4	1.4	4	4	—
	6	»	»	0.5	0.2	—	0.3	0.8	4	5	—
III.	1	30. 1. 08	aus Münch. Hefe	1.0	—	—	0.0	—	—	0.0	0.0
	2	»	»	1.0	—	—	0.0	—	—	0.0	0.0
	3	»	»	1.0	0.2	—	0.3	—	—	0.7	1.2
	4	»	»	1.0	0.2	—	0.3	—	—	0.5	0.9
	5	»	»	1.0	—	0.2	0.1	—	—	0.2	0.8
	6	»	»	1.0	—	0.2	0.1	—	—	0.2	0.6
IV.	1	8. 2. 08	aus Berliner Hefe	—	—	—	6	14	—	33	35
	2	»	»	1.0	—	—	0.8	3	—	18	20
	3	»	»	1.0	0.2	—	5	8	—	23	24
	4	»	»	1.0	0.2	—	5	8	—	20	21
	5	»	»	1.0	—	0.2	2	6	—	28	32
	6	»	»	1.0	—	0.2	3	6	—	25	30

279. Julius Schmidt und Hans Wagner: Über 9.9-Dichlorfluoren und seine Überführung in Di-biphenylen-äthen.

(Eingegangen am 2. Juni 1910.)

Es hat in früheren Jahren nicht an Versuchen gefehlt, Fluoren-Abkömmlinge, die das Halogen in der $>CH_2$-Gruppe enthalten, darzustellen; so z. B. versuchte Graebe, durch Einwirkung von Brom und Chlor auf Fluoren bei höherer Temperatur diese Halogene in den Methylenrest einzuführen. Seine Versuche ergaben aber, daß bei der Schmelztemperatur des Fluorens das Halogen in die Phenylene und nicht in das Methylen eintritt. Wendet man höhere Temperatur an, so werden die Wasserstoffatome des Methylens eliminiert, und es entstehen hochmolekulare Kohlenwasserstoffe. Da also derartige Halogenverbindungen bisher nicht zugänglich gewesen sind, versuchten wir, sie aus dem Fluorenon durch Einwirkung von Phosphorhaloiden zu gewinnen, und studierten zunächst die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das aus Fluoren leicht zu erhaltende Fluorenon[1]. Die Versuche haben gezeigt, daß es so tatsächlich gelingt, die gewünschten Halogenverbindungen darzustellen.

Beim Erhitzen von Fluorenon (Formel I) mit Phosphorpentachlorid unter Bedingungen, wie sie im experimentellen Teil näher geschildert sind, tritt glatter Ersatz des Sauerstoffs der Ketogruppe durch Chlor ein, und man gelangt so zum 9.9-Dichlor-fluoren (Formel II).

Es bildet schneeweiße Säulen vom Schmp. 99°, so daß die Farbaufhellung, die mit Übergang der Gruppe $>CO$ in die Gruppe $>CCl_2$ verbunden ist, im vorliegenden Fall recht deutlich in Erscheinung tritt.

In chemischer Beziehung zeigt das 9.9-Dichlorfluoren die Beweglichkeit des Chlors, die man von ihm erwarten kann, zeichnet sich also durch große Reaktionsfähigkeit aus; so z. B. konnten wir durch Einwirkung von Kupferpulver auf das 9.9-Dichlorfluoren das Chlor herausnehmen unter Verknüpfung der beiden Fluorenreste. Wir gelangten so zum Di-biphenylen-äthen von der Formel IV, das Graebe[2]) bereits früher aus Fluoren durch Oxydation mit Bleioxyd dargestellt hat.

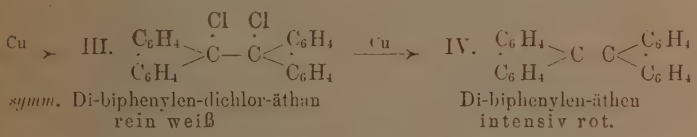
---

[1]) Ich möchte die Gelegenheit benützen, um darauf hinzuweisen, daß das jüngst von Kurt H. Meyer (diese Berichte **43**, 162 [1910]) als neu beschriebene Fluorenon-nitrat schon vor mehreren Jahren von mir in Gemeinschaft mit K. Bauer dargestellt worden ist. Man vergl. diese Berichte **38**, 3758 [1905]. J. Schmidt.

[2]) Graebe und v. Mantz, Ann. d. Chem. **290**, 238 [1896]; Graebe und Stint, Ann. d. Chem. **291**, 1 [1896].

An diesem Kohlenwasserstoff fällt sogleich seine intensiv rote Farbe auf, die auf die Anhäufung von Benzolkernen und insbesondere auf die Äthylendoppelbindung im Molekül zurückzuführen ist. Als Zwischenprodukt bei seiner Entstehung tritt, wie sich nachweisen ließ, das *symm.* Di-biphenylen-dichlor-äthan von Formel III auf, welches in reinem Zustand farblos ist.

Die Stufenfolge der Reaktionen, die vom Fluorenon bis zum Di-biphenylen-äthen führt, ist also ein schönes Beispiel für die Änderung der Körperfarbe durch Substitutions-Reaktionen, wie ein Blick auf die nachfolgende Zusammenstellung ohne weiteres erkennen läßt.



Nach dieser Reaktionsfolge ist das Di-biphenylen-äthen leicht darzustellen, und wir hoffen, auf analogem Wege von Substitutionsprodukten des Fluorenons aus zu Substitutionsprodukten dieses interessanten Kohlenwasserstoffs zu gelangen.

Von den sonstigen Reaktionen des 9.9-Dichlorfluorens erwähnen wir noch, daß durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat, Phenylhydrazin, Semicarbazidchlorhydrat usw. dieselben Verbindungen erhalten werden können wie durch Wechselwirkung des Fluorenons mit den eben angeführten Reagenzien, nur vollziehen sich die Umsetzungen mit dem Ketochlorid rascher und leichter als mit dem Keton.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Fluorenon aus Fluoren.

Wir folgten hierbei den Angaben von Graebe[1]), änderten jedoch die Mengenverhältnisse und verfuhren folgendermaßen: 20 g Fluoren, 100 g grob zerstoßenes Natriumbichromat und 130 g Eisessig wurden in einem geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben $2^1/_2$ – 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Anfangs wurde vorsichtig erwärmt, da sich sonst die Heftigkeit der Reaktion so steigert, daß die Masse zum Kühler hinausgeschleudert wird. Mit dem Eisessig verflüchtigt sich etwas Fluoren und setzt sich im Kühler an, bis es gegen Schluß der Reaktion durch den Eisessig wieder gelöst wird. Man

[1]) Graebe, Ann. d. Chem. **279**, 258 [1894].

gießt schließlich den Kolbeninhalt in ca. 300 ccm Wasser und saugt das ausgeschiedene Fluorenon ab. Nach dem Trocknen auf Ton reinigt man es am besten durch Vakuumdestillation. Man erhält es so schließlich als leuchtend gelbe Krystallmasse vom Schmp. 84—86°. Ausbeute 18 g.

Überführung von Fluorenon in 9.9-Dichlor-fluoren (Formel II, S. 1797).

Aus zahlreichen Versuchen ergab sich schließlich folgendes Verfahren zur Chlorierung von Fluorenon mit Phosphorpentachlorid:

10 g Fluorenon werden mit 20 g Phosphorpentachlorid innig verrieben, das Gemisch wird in einen Erlenmeyer-Kolben gebracht und dieser mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, der ein nach abwärts gebogenes Glasrohr trägt. Der Kolben wird in ein auf 160° erhitztes Ölbad gebracht, wobei sogleich Reaktion eintritt. Es ist besonders hervorzuheben, daß das Ölbad bereits die Temperatur 160° haben muß, wenn man den Kolben einführt. Wird dies nicht beachtet, und bringt man den Kolben in ein Ölbad von gewöhnlicher Temperatur, das allmählich auf 160° erhitzt wird, so ist die Ausbeute an 9.9-Dichlorfluoren nur gering, da wesentliche Mengen des Bis-9-monochlorfluorens (*symm.* Di-biphenylen-dichlor-äthans) entstehen, auf das wir unten näher zu sprechen kommen. Man erhitzt nun die Masse in dem Ölbad so lange auf 160°, bis durch das aufgesetzte Rohr kein Phosphoroxychlorid mehr abdestilliert. Das ist nach ca. 20 Minuten der Fall. Nun entfernt man den Kolben aus dem Ölbad, läßt erkalten und fügt zur Reaktionsmasse Wasser, um die in ihr enthaltenen Phosphorchloride zu zersetzen. Das Reaktionsprodukt bleibt dabei als feste Masse zurück, wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt ist schwach gelb gefärbt und schmilzt bei ca. 96°. Da es in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, nimmt man es zur Reinigung am besten in Äther auf, filtriert von geringen Mengen ungelöster Substanz ab und läßt die ätherische Lösung im Vakuum allmählich verdunsten oder bringt sie durch Eintauchen in Kältemischung (Eis-Kochsalz; Äther-Kohlensäure) zur Krystallisation. Die Krystalle werden abgesaugt, mit wenig eiskaltem Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Auf diese Weise erhält man das 9.9-Dichlorfluoren in schneeweißen, quadratischen Säulen vom Schmp. 99°.

0.2737 g Sbst.: 0.6646 g CO_2, 0.0880 g H_2O. — 0.5927 g Sbst.: 0.7139 g AgCl.

$C_{13}H_8Cl_2$. Ber. C 66.38, H 3.45, Cl 30.17.
Gef. » 66.24, » 3.60, » 29.78.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode in Benzollösung.

	g Substanz	g Benzol	Gefrierp.-Erniedrigung Δ	gefundenes Mol.-Gew.
I.	0.2933	33.47	0.18	227
II.	0.3125	33.47	0.21	225

$C_{13}H_8Cl_2$. Mol.-Gew. Ber. 235.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff) ist 9.9-Dichlorfluoren sehr leicht löslich. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird das reine Produkt mit prachtvoll violetter Farbe gelöst, während das nicht vollkommen reine Präparat, wie man es als Rohprodukt oder durch nur einmaliges Umkrystallisieren aus Äther erhält, beim Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure eine grüne Lösung gibt. Erhitzt man die rotviolette Lösung bis zum Siedepunkt der Schwefelsäure, so wird sie blaustichiger; beim Verdünnen mit Wasser erhält man eine gelbe Flüssigkeit, die beim Übersättigen mit Natronlauge ihre Farbe nicht verändert. Versetzt man die violette Lösung mit Spuren von Nitraten, so wird sie alsbald hellgrün und nach kurzer Zeit hellgelb. Versetzt man die violette Lösung mit wenig Zinnchlorür, so scheidet sich aus ihr ein graugrüner Niederschlag ab (Zinnchlorür-Doppelsalz?), und sie wird fast farblos. Versetzt man die violette Lösung mit Natriumnitrit, so wird sie intensiv rot. Auf Zusatz von Eisenchlorid wird die violette Lösung gelb.

Überführung des 9.9-Dichlor-fluorens in Di-biphenylen-äthen durch Einwirkung von Kupferpulver.

Die Entfernung des Chlors aus dem 9.9-Dichlorfluoren unter Verkettung zweier Fluorenreste gelingt am glattesten, wenn man es in benzolischer Lösung mit Naturkupfer, das bekanntlich F. Ullmann vielfach für synthetische Versuche benutzte, erhitzt.

2 g 9.9-Dichlorfluoren werden in 100 ccm Benzol gelöst; die farblose Lösung wird mit 4 g Naturkupfer versetzt und am Rückflußkühler 6 Stdn. erhitzt, wobei sie sich allmählich dunkelrot färbt. Man filtriert heiß vom überschüssigen Kupfer und von entstandenen Kupferchloriden und dampft das benzolische Filtrat möglichst vollständig ein. Hierbei hinterbleibt eine rote, ölige Masse, aus der sich allmählich rote Krystalle ausscheiden. Diese werden auf Ton abgepreßt und durch Umkrystallisieren gereinigt.

Man erhält so den Kohlenwasserstoff in prächtigen rubinroten Nadeln vom Schmp. 186—187°. Ausbeute 1 g.

0.2821 g Sbst.: 0.9818 g CO_2, 0.1315 g H_2O.

$C_{26}H_{16}$. Ber. C 95.12, H 4.88.

Gef. » 94 94, » 5.22.

Um einen genauen Vergleich der Verbindung mit dem von Graebe beschriebenen Di-biphenylen-äthen durchführen zu können, stellten wir die Substanz nach der Vorschrift von Graebe[1]) dar. Der direkte Vergleich ergab vollkommene Übereinstimmung aller Eigenschaften der beiden auf verschiedene Weise hergestellten Präparate.

[1]) Graebe und Stint, Ann. **291**, 2 [1896].

Überführung des 9.9-Dichlor-fluorens in 9-Bis-monochlor-fluoren (*symm.* Di-biphenylen-dichlor-äthan, Formel III, S. 1797).

Es leuchtet ein, daß die beiden Chloratome aus dem 9.9-Dichlorfluoren durch das Kupfer sukzessive entfernt werden, und tatsächlich ist es auch möglich, die Reaktion so zu leiten, daß aus dem 9.9-Dichlorfluoren nur ein Atom Chlor durch Kupfer herausgenommen wird, und die so entstandenen Reste zu dem *symm.* Di-biphenylen-dichlor-äthan zusammentreten. Es ist nur notwendig, weniger Kupfer anzuwenden und kürzere Zeit zu kochen, als es oben angegeben wurde.

2 g 9.9-Dichlorfluoren wurden mit 2.5 g Kupfer in benzolischer Lösung nur 15 Min. lang am Rückflußkühler erhitzt, die Benzollösung wurde eingeengt und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Es resultierten fast farblose Krystalle, die bei 230—232° schmolzen und nichts anderes waren als 9-Bis-monochlorfluoren, das sich bequemer nach folgendem Verfahren darstellen läßt.

Darstellung von *symm.* Di-biphenylen-dichlor-äthan durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fluorenon.

Man erhält die Verbindung, indem man Fluorenon zum Unterschied von den auf S. 1798 angegebenen Versuchsbedingungen, die zu 9.9-Dichlorfluoren führen, mit einem Überschuß von Phosphorpentachlorid allmählich auf 190° erhitzt, wie der nachfolgende Versuch erkennen läßt:

Ein Gemisch von 3 g Fluorenon und 15 g Phosphorpentachlorid wird in einen Erlenmeyer-Kolben, der ein abwärts gebogenes Glasrohr trägt, gebracht, der Kolben in ein Ölbad von gewöhnlicher Temperatur eingeführt und das Bad ganz allmählich auf 190° erhitzt. Bei ca. 140° beginnt die Masse flüssig zu werden, und Phosphoroxychlorid destilliert ab. Man erhitzt noch ½ Stde. auf 190°, läßt die Schmelze erkalten und versetzt sie zur Entfernung der überschüssigen Phosphorchloride mit Wasser. Das ungelöst bleibende Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen: es ist im rohen Zustand grünlichweiß und schmilzt bei ca. 205°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man es in farblosen Krystallen vom Schmp. 232°.

0.3604 g Sbst.: 1.0268 g CO_2, 0.1288 g H_2O. — 0.4276 g Sbst.: 3026 g AgCl.

$C_{26}H_{16}Cl_2$. Ber. C 78.19, H 4.02, Cl 17.79.
Gef. » 77.72, » 4.00, » 17.50.

Molekulargewichtsbestimmung:

	g Substanz	g Benzol	Gefrierp.-Ern. Δ	Gef. Mol.-Gew.
I.	0.3005	33.47	0.12	381.
II.	0.4032	33.47	0.16	384.

Ber. für $C_{26}H_{16}Cl_2$: 399.

Die Verbindung ist früher von Graebe[1]) erhalten worden durch Addition von Chlor an das Di-biphenylen-äthen. Wir haben sie auch nach dieser Methode hergestellt und konstatiert, daß die nach den verschiedenen Verfahren bereiteten Substanzen identisch sind. Den Angaben von Graebe über die Eigenschaften des *symm.* Di-biphenylen-dichlor-äthans ist hinzuzufügen, daß es sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe auflöst. Die Lösung wird auf Zusatz von Nitraten grün und dann gelb. Man kann mit Hilfe dieser Farbenreaktion gut erkennen, wenn dem 9.9-Dichlorfluoren von der Darstellung her auch nur Spuren von *symm.* Di-biphenylen-dichlor-äthan anhaften. Es löst sich nämlich dann in konzentrierter Schwefelsäure nicht mit rotvioletter, sondern mit grünblauer Farbe.

Überführung von 9.9-Dichlor-fluoren in Fluorenon und Fluorenon-Derivate.

Es überrascht nicht, daß das 9.9-Dichlorfluoren verhältnismäßig leicht, z. B. beim Kochen mit Wasser oder mit Alkohol, in Fluorenon übergeht, wie nachfolgende Versuche zeigen:

0.2 g 9.9-Dichlorfluoren wurden mit Wasser am Rückflußkühler gekocht: das Wasser nahm allmählich saure Reaktion an, und es schied sich ein gelbes Öl ab, das beim Erkalten erstarrte und nach der Destillation im Vakuum das Aussehen und den Schmp. 86° des Fluorenons zeigte.

Ganz ähnlich gestaltet sich der Übergang des 9.9-Dichlorfluorens in Fluorenon beim Kochen mit Alkohol oder wasserhaltigem Äther.

Behandelt man das 9.9-Dichlorfluoren mit Hydroxylaminchlorhydrat, mit Phenylhydrazin oder mit Semicarbazid chlorhydrat, so gelangt man zu den gleichen Verbindungen, wie wenn die genannten Reagenzien auf Fluorenon zur Einwirkung kommen, also zu Fluorenonoxim, Fluorenon-phenylhydrazon, Fluorenon-semicarbazon. Diese Verbindungen sind alle vor einigen Jahren von J. Schmidt und Söll[2]) aus Fluorenon dargestellt worden, weshalb wir hier nicht weiter auf sie eingehen. Dagegen ist das *p*-Nitro-phenylhydrazon des Fluorenons noch nicht beschrieben. Wir erhielten es sowohl durch Einwirkung von *p*-Nitrophenylhydrazin auf die alkoholische Lösung des 9.9-Dichlorfluorens als auch auf die des Fluorenons. Es interessierte uns wegen der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei Fluorenon-Abkömmlingen, auf die wir in einer späteren Abhandlung zurückkommen werden.

Fluorenon-*p*-nitro-phenylhydrazon,

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{} \\ C_6H_4 \end{matrix} > C:N.NH.C_6H_4.NO_2.$$

1 g Fluorenon wurde mit 0.75 g *p*-Nitro-phenylhydrazin in alkoholischer Lösung eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt und alsdann der größte

[1]) Graebe und v. Mantz, Ann. d. Chem. **290**, 243 [1896].

[2]) Schmidt und Söll, diese Berichte **40**, 4257 [1907].

Teil des Alkohols abdestilliert. Beim Erkalten schied sich das Hydrazon in orangegelben Kryställchen ab, die zunächst bei 268° schmolzen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir es in orangegelben Nädelchen vom Schmp. 269°.

0.1367 g Sbst.: 16.5 ccm N (18°, 734 mm).

$C_{19}H_{13}N_3O_2$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.50.

Beim Erhitzen des 9.9-Dichlorfluorens mit *p*-Nitro-phenylhydrazin in alkoholischer Lösung wurde ein Hydrazon erhalten, das mit dem eben beschriebenen in allen Eigenschaften übereinstimmte.

---

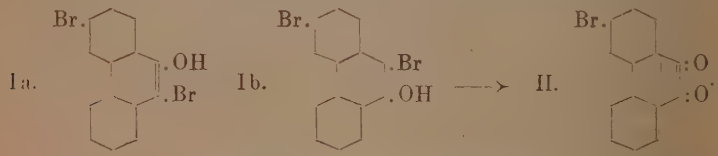
280. Julius Schmidt und Otto Spoun: Über die Bromierung und Nitrierung des 9-Oxy-phenanthrens. [Studien in der Phenanthren-Reihe. XXVIII. Mitteilung[1]).]

(Eingegangen am 2. Juni 1910.)

Das 9-Oxyphenanthren ist durch die Untersuchungen von J. Schmidt und Lumpp[2]), welche es vom 9.9-Dichlorphenanthron aus darzustellen gelehrt haben, eine verhältnismäßig gut zugängliche Verbindung geworden.

Wir haben uns deshalb der näheren Untersuchung zugewandt und zunächst sein Verhalten bei der Bromierung und Nitrierung studiert.

Bei der Einwirkung von Brom auf die Schwefelkohlenstofflösung des 9-Oxyphenanthrens entsteht ein Dibrom-9-oxyphenanthren. Es enthält ein Bromatom in 3-Stellung des Kerns, das andere in der Brücke, so daß ihm die Formel Ia oder Ib zukommt. Der Beweis hierfür liegt darin, daß die Substanz bei der Oxydation mit Chromsäure 3-Brom-phenanthrenchinon von der Formel II liefert.



Dieses 3-Bromphenanthrenchinon wurde zuerst von Schmidt und Ladner[3]) dargestellt, und seine Konstitution ist mit Sicherheit bewiesen. Zwischen den Formeln Ia und Ib konnte vorerst nicht

---

[1]) Die XXVII. Mitteilung findet sich diese Berichte **43**, 787 [1910].

[2]) J. Schmidt und H. Lumpp, diese Berichte **41**, 4215 [1908].

[3]) Diese Berichte **37**, 3571 [1904].

entschieden werden, und wir bezeichnen die Verbindung deshalb als 3-Brom-9.10-brom-oxy-phenanthren. Die gleiche Substanz erhält man auch, wenn zur Bromierung an Stelle von 9-Oxyphenanthren dessen Acetylderivat, das 9-Acetoxy-phenanthren, benutzt wird.

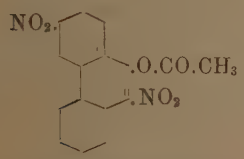
Die Verwendung dieser Verbindung für die Bromierung ist bequemer als die des 9-Oxyphenanthrens, so daß man sie als Ausgangsmaterial benutzt, wenn es sich um die Darstellung des 3-Brom-9.10-bromoxyphenanthrens handelt. Daß das 3-Brom-9.10-bromoxyphenanthren noch die Hydroxylgruppe des 10-Oxyphenanthrens enthält, ließ sich leicht durch Kochen desselben mit Essigsäureanhydrid nachweisen. Es wird dann der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch den Acetylrest ersetzt und man erhält das 3-Brom-9.10-brom-acetoxy-phenanthren.

Die Nitrierung des 9-Oxy-phenanthrens bereitet einige Schwierigkeiten. In erster Linie ist es notwendig, die Hydroxylgruppe durch Acetylierung zu schützen, aber auch dann wirkt die Salpetersäure noch oxydierend, so daß Phenanthrenchinon oder dessen Nitroderivate entstehen, wenn nicht bestimmte Vorsichtsmaßregeln angewendet werden, die im experimentellen Teil näher beschrieben sind. Beobachtet man diese, so treten zwei Nitrogruppen in das 9-Acetoxyphenanthren ein, und zwar in die gleichen Stellungen, die, wie vorstehend angeführt wurde, auch das Brom aufsucht.

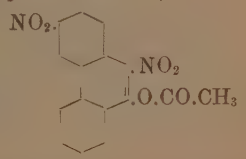
Man gelangt zu einer Dinitroverbindung, welche eine Nitrogruppe in der Stellung 3, die andere in der Brücke enthält, so daß ihr die Formel IVa oder IVb zukommt. Wir bezeichnen sie als

3-Nitro-9.10-nitro-acetoxy-phenanthren,

IVa.



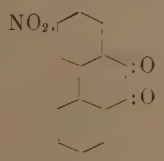
VIb.



Der Konstitutionsbeweis konnte in ähnlicher Weise wie bei der Bromverbindung geführt werden.

Bei der Oxydation mit Chromsäure gibt nämlich die Verbindung das 3-Nitro-phenanthrenchinon von der Formel V.

V.



Dieses ist zuerst von J. Schmidt und Kämpf[1]), dann von J. Schmidt und Söll[2]) studiert worden, und wir konnten es nach den in diesen Abhandlungen enthaltenen Angaben identifizieren.

Aus den eben angeführten Tatsachen ergibt sich, daß die Hydroxyl- bezw. Acetylgruppe im 9-Oxyphenanthren und dessen Acetylderivat bei der Bromierung und Nitrierung ganz den gleichen Einfluß ausübt, d. h. es treten sogleich 2 Substituenten, nämlich zwei Bromatome oder zwei Nitrogruppen, in den Phenanthrenkern ein, und zwar wird einer in die Brücke, der andere in die 3-Stellung dirigiert. Geht man vom Phenanthren selbst aus, so liegen, wie frühere Untersuchungen gelehrt haben, die Verhältnisse etwas anders. Es wird hier zunächst die Brücke besetzt, dann aber gehen weitere Substituenten nicht in die 3-Stellung, sondern zunächst in die 2- oder 2.7-Stellung des Phenanthrens.

Experimentelles.

Bromierung von 9-Oxy-phenanthren.

Die Bromierung wurde in Schwefelkohlenstofflösung folgendermaßen durchgeführt:

Die Lösung von 5 g 9-Oxyphenanthren in 500 ccm Schwefelkohlenstoff wurde allmählich mit 4.13 g Brom (2 Atome) versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff aufhörte. Das war nach ca. 3—4 Stunden der Fall.

Die erkaltete Lösung wurde zur Entfernung von etwas unverbrauchtem Brom mit schwefliger Säure geschüttelt und dann auf 100 ccm eingeengt.

Aus der eingeengten Lösung scheiden sich beim Erkalten ca. 5 g **3-Brom-9.10-brom-oxy-phenanthren vom Schmp. 135° ab.**

Der gleiche Bromierungsversuch wurde mit dem 9-Oxyphenanthren auch in Tetrachlorkohlenstofflösung durchgeführt. Man erhält in diesem Fall ein weit weniger reines Reaktionsprodukt, so daß es besser ist, die Bromierung in Schwefelkohlenstofflösung vorzunehmen.

Bromierung des 9-Acetoxy-phenanthrens.

Das 3-Brom-9.10-bromoxyphenanthren wird leichter und glatter erhalten, wenn man bei seiner Darstellung nicht vom 9-Oxyphenanthren, sondern vom 9-Acetoxyphenanthren ausgeht.

Das 9-Acetoxyphenanthren, welches schon seit längerer Zeit bekannt ist, verharzt leicht, so daß seine Darstellung Schwierigkeiten bereiten kann. Wir haben es in folgender Weise gewonnen.

5 g 9-Oxyphenanthren wurden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid 1—2 Stdn. lang am Rückflußkühler gekocht. Hierauf fügt man der Flüssigkeit zur Zer-

---

[1]) Diese Berichte **35**, 3117 [1902]. [2]) Diese Berichte **41**, 3679 [1908].

störung des überschüssigen Essigsäureanhydrids ca. 100 ccm Alkohol zu und kocht wiederum 1 Stunde lang rückfließend. Der größte Teil des entstandenen Essigsäureäthylesters wird abdestilliert und der Rest desselben durch längeres Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbad verjagt. Es hinterbleibt ein rötlichgelbes Öl, das beim Stehen im Vakuumexsiccator allmählich zu einem Krystallkuchen erstarrt. Durch Verreiben desselben mit wenig Alkohol werden harzige Produkte entfernt.

Das so erhaltene 9-Acetoxy-phenanthren schmilzt bei 77° und kann sogleich für die Bromierung verwendet werden.

Da es in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich ist, so ist für die Bromierung weit weniger von diesem Lösungsmittel erforderlich als bei der Verwendung von 9-Oxyphenanthren.

Die Lösung von 5 g 9-Acetoxyphenanthren in 25 ccm Schwefelkohlenstoff wird mit 3.4 g Brom (2 Atome) versetzt, wobei sogleich unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff und Erwärmen der Flüssigkeit eine heftige Reaktion einsetzt. Sie ist nach wenigen Minuten beendigt, und die Flüssigkeit erstarrt alsdann beim Abkühlen zu einem Krystallbrei. Man filtriert an der Saugpumpe und wäscht die Krystalle mit kaltem Eisessig.

Sie schmelzen wie das aus 9-Oxyphenanthren dargestellte Produkt bei 135° und stimmen mit ihm auch in allen übrigen Eigenschaften überein. Ausbeute ca. 5 g.

0.2005 g Sbst.: 0.3342 g CO_2, 0.0445 g H_2O. — 0.2475 g Sbst. gaben nach dem Verglühen mit Kalk 0.2635 g AgBr.

$C_{14}H_8OBr_2$. Ber. C 47.73, H 2.27, Br 45.45.
Gef. » 47.60, » 2.48, » 45.31.

3-Brom-9.10-brom-acetoxy-phenanthren.

1 g der eben beschriebenen Substanz kochten wir mit 20 ccm Essigsäureanhydrid $1^1/_2$ Stdn. am Rückflußkühler. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich das Acetylderivat in weißen Kryställchen aus. Sie schmelzen bei 173—177° und wurden zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so weiße Nädelchen, die scharf bei 177° schmelzen.

0.1403 g Sbst.: 0.2513 g CO_2, 0.0345 g H_2O.

$C_{16}H_{10}O_2Br_2$. Ber. C 48.73, H 2.54.
Gef. » 48.85, » 2.75.

Oxydation von 3-Brom-9.10-brom-oxy-phenanthren zu 3-Brom-phenanthrenchinon.

Die Oxydation wurde mit Chromsäure zu Eisessiglösung durchgeführt.

3 g 3-Brom-9.10-bromoxyphenanthren werden in 50 ccm Eisessig gelöst und die Lösung unter Erhitzen am Rückflußkühler allmählich mit 9 g reiner

Chromsäure, gelöst in wenig Wasser, versetzt. Es tritt lebhafte Reaktion und Abspaltung von Brom ein.

Nachdem diese beendet ist, wird die erkaltete Eisessiglösung in Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Man erhält gelbe Kryställchen, die zunächst bei ca. 260° schmelzen. Aus Eisessig bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert, erhält man die Verbindung in gelben Nadeln vom scharfen Schmp. 268°. Sie stimmt in diesem Schmelzpunkt, sowie in allen übrigen Eigenschaften mit dem 3-Bromphenanthrenchinon überein.

3-Brom-phenanthrophenazin, nach den Angaben von J. Schmidt und Ladner dargestellt, zeigte den von diesen Autoren angegebenen Schmp. 249°.

0.1998 g Sbst.: 15 ccm N (29°, 744 mm).

$C_{20}H_{11}BrN_2$. Ber. N 7.81. Gef. N 8.03.

Nitrierung des 9-Oxy-phenanthrens.

Wenn die Nitrierung des 9-Oxyphenanthrens mit Erhaltung der Hydroxylgruppe gelingen soll, so muß sie unter ganz bestimmten Vorsichtsmaßregeln durchgeführt werden; anderenfalls tritt Oxydation ein, und man erhält Phenanthrenchinon oder Nitroderivate desselben. Am besten ist es, folgendermaßen zu verfahren.

4 g 9-Oxyphenanthren werden 1 Stde. lang mit 40 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler erhitzt, das erkaltete Reaktionsgemisch wird ganz allmählich mit 20 g konzentrierter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.35), die vorher in Kältemischung gekühlt war, versetzt. Während des Eintragens der Salpetersäure wird energisch gekühlt, dadurch daß man den Kolben, der die Reaktionsflüssigkeit enthält, in Eis-Kochsalz-Mischung einbettet. Auf keinen Fall darf die Temperatur in der Flüssigkeit auf über + 5° steigen. Um die Reaktion vollkommen zu Ende zu führen, läßt man die Masse ca. 12 Stdn. in Eis stehen. Alsdann gießt man in Wasser, filtriert den gelben Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Beim Aufnehmen in heißem Alkohol bleiben geringe Mengen Harz ungelöst.

Aus der heißen, alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten ein gelbes Produkt aus, das unscharf zwischen 120—130° schmilzt. Man krystallisiert so lange aus Alkohol um, bis der Schmelzpunkt konstant bleibt.

Auf diese Weise erhält man das 3-Nitro-9.10-nitro-acetoxy-phenanthren als gelbes Pulver, das bei 137—138° schmilzt.

0.1936 g Sbst.: 14.9 ccm N (15°, 734 mm).

$C_{16}H_{10}O_6N_2$. Ber. N 8.59. Gef. N 8.66.

Oxydation von 3-Nitro-9.10-nitro-acetoxy-phenanthren zu 3-Nitro-phenanthrenchinon.

2 g der eben beschriebenen Substanz werden in 50 ccm heißem Eisessig gelöst, die am Rückflußkühler siedende Lösung wird allmählich mit der kon-

zentrierten wäßrigen Lösung von 6 g Chromsäure versetzt. Es tritt lebhafte Reaktion ein unter Entwicklung von Stickoxyden. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, der entstandene Niederschlag abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so rote Krystalle, welche bei 279° schmelzen und sich auch durch alle übrigen Eigenschaften als 3-Nitro-phenanthrenchinon erwiesen.

Stuttgart, Laboratorium für reine und pharmazeut. Chemie an der Kgl. Technischen Hochschule.

---

281. Otto Hauser und Fritz Wirth: Zur Frage der sogenannten Euxenerde.

(Eingegangen am 30. Mai 1910.)

Vor einiger Zeit nahmen wir an dieser Stelle[1]) Gelegenheit, die Frage des Vorkommens von Zirkonium in den Mineralien der Euxenit-Polykrasreihe zu behandeln, und berührten dabei auch die problematische Euxenerde[2]) mit dem Resultat, daß weder für das Vorkommen von Zirkonerde in den oben erwähnten Mineralien, noch für die Existenz eines diese begleitenden, neuen Elementes sich ausreichende Anzeichen finden lassen.

Die frühere Literatur weist nun vielfache Versuche auf, die zum Ziele hatten, die Uneinheitlichkeit der Zirkonerde darzutun. Sofern diese Versuche Charakteristiken für neue Elemente und Methoden zu ihrer Abscheidung aufstellten, können sie ausnahmslos als widerlegt gelten[3]). Für den Kern der Frage, ob die Zirkonerde wirklich einheitlich ist, haben diese Widerlegungen jedoch wenig Bedeutung, da sie mit ganz beschränkten, experimentellen Mitteln und ungenügenden Methoden ausgearbeitet wurden, vor allem ohne Zuhilfenahme der Spektralanalyse.

Als Ausgangsmaterial diente bei diesen älteren Arbeiten fast stets der Zirkon, $ZrO.SiO_2$. Auch für die technische Darstellung wurde dieses Mineral bis vor kurzem ausschließlich benutzt[4]). Die analytischen Abscheidungsmethoden für Zirkonerde sind ziemlich rohe Operationen und gewährleisten in keiner Weise eine Einheitlichkeit des erlangten Materials.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 4443 [1909]. [2]) Diese Berichte **34**, 1064 [1901].

[3]) Berlin, Journ. f. prakt. Chem. [1] **58**, 145; Hermann, Journ. f. prakt. Chem. [1] **97**, 321; Marignac, Ann. chim. phys. [3] **60**, 257; Sorby, Proc. R. Soc., London, **17**, 511; Forbes, Chem. News **19**, 277.

[4]) Jetzt benutzt man auch zur Herstellung der technischen Zirkonsalze vielfach die brasilianische natürliche Zirkonerde.

Die Analysen der seltenen Zirkonmineralien sind fast durchweg sehr alt, eine genauere Untersuchung der in ihnen enthaltenen Zirkonerde wurde nie ausgeführt, so daß die Möglichkeit der Existenz einer analogen Erde durchaus nicht von der Hand gewiesen werden darf, um so mehr, als das periodische System an dieser Stelle eine entsprechende Lücke zeigt.

Insbesondere den bestimmten Behauptungen Hofmann und Prandtls gegenüber schien es erforderlich, diese Frage nochmals auf möglichst breiter Grundlage zu untersuchen. Da diese Autoren nämlich mit einem zweifellos nicht einheitlichen Ausgangsmaterial gearbeitet haben[1]), war es möglich, daß ihrem »Euxenit« ein zirkonhaltiges Mineral beigemengt und in diesem eine neue Erde von den beschriebenen Eigenschaften enthalten war. Wir haben deshalb alle wesentlichen, bisher bekannten Zirkonmineralien und einige Gesteine auf einen Gehalt an der fraglichen fremden Erde geprüft, wie gleich bemerkt sei, mit völlig negativem Erfolg[2]).

Von primären zirkonhaltenden Vorkommen konnten wir untersuchen:

I.	Zirkon: $ZrO.SiO_2$	von Miask.
II.	» : »	» Nord-Carolina.
III.	Wöhlerit: $Si_{10}Zr_3Nb_2O_{42}F_3Na_5Ca_{10}$	» Lövö.
IV.	Uhligit: $(Zr, Ti)_2O_5(CaAl_2)$	» Njarasa, D. O. A.[3]).
V.	Eudialyt: $(Si, Zr)_{20}O_{52}ClNa_{13}(Ca, Fe)_6$	» Kola.
VI.	Basalt	» Unkel a. Rh.
VII.	Elaeolith-Syenit	» New Jersey[4]).
VIII.	» »	» Pouzac (Pyrenäen).
IX.	Sodalith-Syenit	» Kangerdluarsuk (S.-Grönland)[5]).

Von Mineralien sekundärer Bildung standen uns zur Verfügung:

X.	Katapleit: $ZrSi_3O_{11}(Na_2Ca)H_4$	» Langesund-Fjord.
XI.	Mosandrit, Formel unbekannt	» Barkerik.
XII.	Zirkonerde: ZrO_2	» Sao Paulo[6]).

---

[1]) Brögger, Mineralien der südnorwegischen Granit-Pegmatit-Gänge, Kristiania 1906.

[2]) Die vorliegende Arbeit wurde 1903 begonnen und beschäftigte uns bis in die letzte Zeit.

[3]) Ztschr. f. anorg. Chem. **63**, 340 [1909].

[4]) enthält 0.20 % ZrO_2.

[5]) enthält 0.14 % ZrO_2.

[6]) Die Mineral- und Gesteinsproben erhielten wir zum Teil durch die Firmen Krantz, Bonn, Foote, Minerale Co., Philadelphia, Pa., Det Norske Bergselskab, Kristiania. Der Zirkon von Miask war von Hrn. Prof. Dr. H. Erdmann an Ort und Stelle erworben und uns zur Untersuchung gütigst überlassen. IV war uns von Hrn. Dr. Finckh zur Untersuchung übergeben.

Sämtliche Mineralien und Gesteine wurden vor der chemischen Untersuchung aufs genaueste mineralogisch und petrographisch identifiziert, wobei wir uns der Hilfe des leider inzwischen verstorbenen Prof. Dr. W. Müller, Charlottenburg, erfreuten.

Zur Untersuchung wurde die Zirkonerde zunächst nach der üblichen analytischen Methode (Berzelius) total abgeschieden. Sie ist dann in fast allen Fällen, außer von reichlichen Mengen Titansäure, auch von geringen Mengen Thoriumhydroxyd und von den Hydroxyden der dreiwertigen Erden begleitet [1]). Zur Reinigung wurde sie in Sulfat verwandelt, aufgelöst, gekocht und die Lösung mit überschüssiger Oxalsäure und Ammoniumoxalat versetzt. Das Filtrat von dem Niederschlag, der Thorium und die anderen Erden enthält, gibt mit Kalilauge eine Fällung, die nunmehr aus Zirkonerde [2]) und Titansäure besteht.

Zur Abscheidung der Hauptmenge der Titansäure wurde der Niederschlag wieder in Sulfat verwandelt und die Titansäure nach der Methode von Streit und Franz [3]) gefällt. Das aus dem Filtrat durch Ammoniak erhaltene Zirkonhydroxyd kann annähernd als rein angesehen werden. Wäre es von einer Erde mit den von Hofmann und Prandtl angegebenen Eigenschaften begleitet, so müßte diese sich in ihm vorfinden, denn der Trennungsgang ist im wesentlichen derselbe, wie der von diesen Autoren befolgte.

Bei keinem der zwölf Präparate indessen konnte die von Hofmann und Prandtl als charakteristisch angegebene Reaktion (Unlöslichkeit der Salze in überschüssigem, saurem Ammoniumcarbonat) mit Sicherheit nachgewiesen werden; es entstanden wohl gelegentlich unlösliche Flocken, diese ließen sich jedoch nach dem Abfiltrieren und Rückverwandeln in Sulfat durch eine erneute Behandlung mit dem Reagens leicht in Lösung bringen. Weitere spezifische Reaktionen sind von Hofmann und Prandtl nicht angegeben worden; die Koagulation von Curcuma-Lösung, die sie erwähnen, wird von unseren Präparaten nicht gegeben und würde wohl auch zur Charakterisierung einer Erde nicht ausreichen.

Als einziger Weg, um die Einheitlichkeit der Zirkonerde in unseren Präparaten mit voller Sicherheit zu erweisen, verblieb uns nur die Zerlegung eines jeden Präparats in eine Reihe von Fraktionen

---

[1]) was in den meisten Analysen übersehen ist.

[2]) Für natürliche Zirkonerde hat schon Weiß eine Fraktionierungsreihe gegeben; vergl. Ztschr. f. anorg. Chem. **65**, 206.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. [1] **108**, 65.

und die Bestimmung der Äquivalentgewichte dieser in Verbindung mit ihrer spektroskopischen Untersuchung. Da nach Hofmann und Prandtl das Äquivalentgewicht der Euxenerde zwischen 40.27 und 45.25 liegen soll, das der Zirkonerde aber nur 30.67 ist, mußte sich auf diesem Wege ein völlig sicherer Entscheid treffen lassen.

Infolge der großen Seltenheit der Mehrzahl der von uns verarbeiteten Mineralien waren wir genötigt, die einzelnen Fraktionierungsreihen mit jeweils 10—40 g Zirkonoxyd durchzuführen. Als Trennungsreaktion benutzten wir die von dem Einen von uns vor längerer Zeit genau ausgearbeitete[1]) hydrolytische Spaltung

$$Zr(SO_4)_2 + aq \longrightarrow 4ZrO_2.3SO_3.15H_2O.$$

Löst man 1 Teil wasserfreies Zirkonsulfat in 5 Teilen Wasser und digeriert bei ca. 40° während zweier Tage, so fällt die Hälfte der vorhandenen Zirkonerde in Form obigen basischen Salzes aus. Erfahrungsgemäß führt die Fraktionierung durch Hydrolyse bei nahe verwandten Elementen immer am raschesten zum Ziele. In unserem Falle besitzt die Reaktion noch den Vorzug, daß sie einen gut krystallisierenden, unlöslichen Niederschlag liefert und es erlaubt, das gesamte Material mühelos in eine beliebige Anzahl von ganz gleichmäßig abgestuften Fraktionen zu zerlegen. Die einzelnen Proben von wasserfreiem Zirkonsulfat wurden in der nötigen Menge Wasser (5-faches Gewicht vom Zirkonsulfat) aufgelöst und bei 40° zwei Tage stehen gelassen, Niederschlag und Mutterlauge getrennt, in Zirkonsulfat zurückverwandelt und beide wieder wie vorher behandelt. Durch fünfmalige Wiederholung der Operation erhielten wir so je 10 Präparate von je ca. 1—4 g, entsprechend der angewandten Menge. Wir bezeichnen das Präparat aus der letzten Mutterlauge mit 1, den dazu gehörigen Niederschlag mit No. 2 usw. Von den unter unter IX—XII aufgeführten Ausgangsmaterialien, von welchen uns nur verhältnismäßig geringe Mengen zur Verfügung gestanden hatten, konnten wir nur 2 Fraktionierungen ausführen. Von dem Mineral Nr. IV konnten wir überhaupt keine Fraktionierung ausführen; die Zirkonerde wurde so untersucht, wie sie bei der Analyse erhalten worden war. Wir bestimmten im allgemeinen jeweils nur die Äquivalentgewichte der Fraktion 1, einer mittleren Fraktion und der Schlußfraktion 10.

In nachstehender Tabelle sind die erhaltenen Zahlen, sowie die jedesmaligen spektroskopischen Befunde aufgeführt. Die Äquivalentgewichte wurden entweder nach der Beziehung $Zr(SO_4)_2 = ZrO_2 + 2SO_3$ oder nach der Beziehung $4ZrO_2.3SO_3 = 4ZrO_2 + 3SO_3$ bestimmt.

---

[1]) O. Hauser, Ztschr. f. anorgan. Chem. **45**, 185.

Tabelle.

Material			Äquivalentgewicht: Oxyd/4	Spektroskopischer Befund neben Zr
I	Fraktion	1	31.00	Ti, Y, Fe
	»	5	30.85	Fe
	»	10	30.89	—
II	»	1	31.05	Ti, Th, Fe, Y
	»	6	30.99	Ti, Fe
	»	10	30.70	—
III	»	1	31.04	Nb, Y, Th, Ti (Spur Fe, Spur La)
	»	2	31.01	Ti
	»	5	30.70	—
	»	10	30.68	—
IV			31.19	Ti, Fe
V	»	1	30.72	Ti, Th (Spur Fe)
	»	5	30.82	—
	»	10	30.66	—
VI	»	1	31.14	Ti, Fe
	»	6	30.85	Ti (Spur)
	»	10	30.65	Fe (Spur)
VII	»	1	31.24	Nb, Ti, Th, Y, La, Fe
	»	5	30.64	—
	»	10	30.82	—
VIII	»	1	31.11	Ti, Nb (Th Spuren)
	»	6	30.90	—
	»	10	30.58	—
IX	»	1	31.19	Ti, Th, Y
	»	2	30.67	—
	»	4	30.60	—
X	»	1	31.43	Fe, Ti
	»	5	30.52	Fe (Spur)
	»	10	30.59	Fe (Spur)
XI	»	1	31.04	Ti, Y, Ce, La, Fe
	»	2	30.61	Ti, Fe
	»	4	30.79	Fe (Spur)
XII	»	1	30.99	Ti, Nb, Fe
	»	2	30 52	Fe (Spur)
	»	4	30.60	—
	»	10	30.69	—

Wie man sieht, reichern sich die Verunreinigungen in der Mutterlauge an; die basischen Niederschläge sind davon frei und stellen meist schon nach zweimaliger Wiederholung der Operation spektralreine Zirkonpräparate dar, so daß die obige Versuchsreihe auch nach dieser Richtung hin die besondere Brauchbarkeit der Methode erweist. In den Mutterlaugen 1 mußte sich auch die »Euxenerde« vorfinden,

da sie, entsprechend ihrem viel höherem Atomgewicht (nach Hofmann und Prandtl) erheblich stärker basisch sein mußte als Zirkonerde. Obgleich keine direkten Anzeichen für ihr Vorhandensein gefunden werden konnten, vereinigten wir die Präparate 1 aller Versuche I—XII, schieden die Zirkonerde erneut wie oben ab und untersuchten sowohl die Zirkonerde, als auch die abgetrennten Verunreinigungen aufs genaueste. Diesmal wurde die Fraktionierung über das Oxychlorid ausgeführt. In den Anfangsfraktionen fanden sich neben reichlicher Zirkonerde: Titansäure, Eisen, Thorium, Yttrium usw. Die Endfraktion ergab wieder spektralreine Zirkonerde. Es fehlte auch hier jede Spur von einem fremden Element.

Durch diese Versuche ist völlig einwandsfrei nachgewiesen, daß die Zirkonerde, so wie sie aus den bisher bekannten Mineralien durch die gewöhnlichen analytischen Methoden abgeschieden wird, vollkommen einheitlich ist. Für die Existenz einer sie begleitenden, ihr analytisch ähnlichen Erde, wie etwa der Euxenerde, fehlt jede Andeutung. Vergleicht man damit noch unsere früheren Resultate, so scheint es, daß Hofmann und Prandtl einem Irrtum zum Opfer gefallen sind. Wir möchten noch darauf hinweisen, daß die vorliegende Untersuchung nahezu alle bekannten Zirkonmineralien umfaßt. Die wenigen fehlenden stehen zu den einzelnen der oben aufgeführten in so nahen genetischen Beziehungen, daß sie unmöglich eine andere Zusammensetzung der in ihnen enthaltenen Zirkonerde bedingen können. Für besonders entscheidend halten wir die Versuche mit den unter den Nr. VI—IX angeführten Gesteinsarten, die die Stammmagmen sämtlicher seltener Zirkonmineralien sind.

Es sei noch hervorgehoben, daß manche der obigen Zirkonpräparate sich als deutlich radioaktiv erwiesen, auch wenn sie von Thorium absolut frei sind. Bestimmte Zusammenhänge konnten indessen bisher nicht ermittelt werden. Wir erwähnen die Beobachtung, weil sie vielleicht für die noch ungeklärte Frage der Stellung des Zirkons zu den radioaktiven Elementen von Bedeutung sein könnte.

Im Laufe der vorliegenden Arbeit wurden für eine Anzahl der untersuchten Mineralien neue Analysen angefertigt; die betreffenden Daten werden an anderer Stelle publiziert werden.

Anorgan.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.

282. H. Pauly und K. Lockemann: Über den *o*-Protocatechualdehyd (2.3-Dioxy-benzaldehyd).

[Aus dem Würzburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 4. Juni 1910.)

Eine soeben erschienene Mitteilung von Francis A. M. Nölting[1]) über das *o*-Vanillin (*o*-Oxy-*m*-methoxy-benzaldehyd) nötigt uns zu einem vorläufigen Bericht über den *o*-Protocatechualdehyd, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Diesen vierten der bis heute bekannten Dioxy-benzaldehyde haben wir gewonnen durch Entmethylierung des genannten *o*-Vanillins,

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}(1)\ CHO\\(2)\ OH\\(3)\ OCH_3\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_3\left\{\begin{matrix}(1)\ CHO\\(2)\ OH\\(3)\ OH\end{matrix}\right.,$$

das bekanntlich ein Nebenprodukt der Darstellung von Vanillin aus Guajacol nach der Reimer-Tiemannschen Reaktion ist.

Zur Abspaltung des Methyls haben wir uns mit Vorteil einer vor nicht langer Zeit von Stoermer[2]) empfohlenen Methode bedient, die darin besteht, daß man die Äther in Eisessiglösung mit starkem wäßrigem Bromwasserstoff kocht. Trotz seiner Brauchbarkeit erfordert dieser Weg im vorliegenden Falle allerdings noch die Einhaltung bestimmter Bedingungen, wenn die Ausbeute an dem ziemlich empfindlichen Aldehyd nicht gar zu sehr heruntergehen soll, über deren Einzelheiten wir später eingehend berichten werden.

Der 2.3-Dioxybenzaldehyd bildet in reinstem Zustande schwefelgelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 108° liegt, und siedet mit gelbgrünem Dampfe bei 235° fast unzersetzt. Er löst sich in Wasser mit grünlicher, in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe und in Alkalien orangerot. Er reduziert ammoniakalische Silberlösung und gibt mit Eisenchlorid eine tiefgrüne Färbung, wie die übrigen Brenzcatechine. Der Aldehyd ist in der Kälte geruchlos, in der Hitze riecht er kratzend; er ist schwer flüchtig mit Wasserdampf, färbt die Haut und tierische Faser gelb und zieht zwar schwach, aber unverkennbar auf Metallbeizen, sodaß er die denkbar einfachste Form eines Beizenfarbstoffes darstellt.

Mit Phosgen gibt sein orangefarbenes Ba-Salz das cyclische Carbonat, $C_6H_3(1)(CHO)<\begin{matrix}(2)\ O\\(3)\ O\end{matrix}>CO$, welches farblose, bei 105° schmelzende Krystalle bildet und mit Holzgeist gekocht sich zu einem

[1]) Ann. chim. phys. [8] **19**, 476—550 [1910]; Chem. Zentralbl. **1910, I**, 1880.

[2]) Diese Berichte **41**, 321 [1908].

farblosen Monokohlensäure-methylester (Schmp. 115°) des *o*-Protocatechualdehyds aufspaltet. Die nämliche Verbindung entsteht neben ihrem Isomeren auch bei der Umsetzung des gelben Mononatriumsalzes vom 2.3-Dioxybenzaldehyd mit Chlorkohlensäuremethylester, während man aus Natrium-*o*-Vanillin und Chlorkohlensäuremethylester einen Monomethyläther eines der beiden Isomeren erhalten kann, der bei 60° schmilzt.

Beachtenswert sind die starken Färbungen, die einzelne der Derivate des *o*-Protocatechualdehyds zeigen.

Während zwar das Phenylhydrazon (Schmp. 176°) und das Semicarbazon (Schmp. 226°) völlig weiß sind, wie auch die analogen Verbindungen der übrigen bisher bekannten Dioxybenzaldehyde (die Körper sind zum Teil erst im hiesigen Laboratorium dargestellt worden), sind namentlich die mit primären Aminen entstehenden Schiffschen Basen sehr intensiv farbig. So ist im Gegensatze zu dem blaßgelben Anil des gewöhnlichen Protocatechualdehyds (Blättchen vom Schmp. 178°, nicht braune Flocken, wie Hr. Nölting angibt), dasjenige des *o*-Protocatechualdehyds blaustichig scharlachrot; das Gleiche gilt auch von der β-Naphthylamin- und der Benzidin-Verbindung. Die doppelte Wirkung der *ortho*-Stellung, sowohl zwischen Formyl und Hydroxyl, als auch zwischen den Hydroxylen selbst, tritt hier deutlich zutage. Ferner kann man aber auch erkennen, daß freie OH-Gruppen stärker farbvertiefend wirken können, als methylierte, wenn man die Farbe der Schiffschen Basen aus *o*-Vanillin, von welchen auch Hr. Nölting mehrere Vertreter beschrieben hat, mit der unserer Verbindungen vergleicht; denn sie geht bei den *o*-Vanillinkörpern, wie bei dem Anil, den Naphthylamin- und Benzidin-Verbindungen nicht über orangerot oder höchstens hellrot hinaus; sie bleibt gelbstichig [1]).

Außer einer genaueren Beschreibung und den Analysen der erwähnten Körper wird unsere ausführlichere Publikation auch Mitteilungen über das Verhalten der Äther und Ester des *o*-Protocatechualdehyds zu magnesiumorganischen Verbindungen enthalten.

---

[1]) Nach dem uns vorliegenden Zentralblatt-Referat findet sich in der Arbeit des Hrn. Nölting allerdings die Angabe, daß die Naphthylaminverbindungen des *o*-Vanillins dunkel- bezw. scharlachrot seien. Wir haben uns durch Nachprüfung davon überzeugt, daß sie nicht tiefer gefärbt sind, als hellrot.

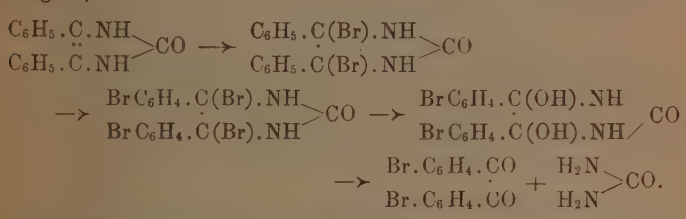
283. Heinrich Biltz: *p,p*-Dibrom-benzil.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. H. Edlefsen und Hrn. K. Seydel.)

(Eingegangen am 1. Juni 1910.)

Benzil und Benzoin lassen sich bekanntlich nicht direkt bromieren. Benzil wird in Eisessiglösung durch Brom weder beim Kochen noch bei tagelangem Stehenlassen bei Zimmertemperatur verändert; Benzoin wird unter den gleichen Bedingungen zu Benzil oxydiert. Bromierungsprodukte des Benzils waren deshalb bis vor kurzem unbekannt.

Vor zwei Jahren konnte ich nun zeigen, daß Diphenyl-glyoxalon unter geeigneten Bedingungen leicht in *p,p*-Dibrom-benzil übergeführt werden kann[1]). Da Diphenylglyoxalon sich bequem aus Benzoin und Harnstoff bereiten[2]) läßt, ist *p,p*-Dibrombenzil jetzt ein leicht zugänglicher Stoff. Seine Bildung beruht auf folgenden Umsetzungen[3]):



Der bei der letzten Spaltungsreaktion frei werdende Harnstoff setzt sich zum größten Teil mit Bisbromphenyl-glyoxalon-4.5-dibromid zu Bisbromphenyl-acetylendiurein um. Zahlreiche Versuche, diese Nebenreaktion zu vermeiden, führten nicht zum Ziele. Die Ausbeute an Dibrombenzil ist deshalb nicht quantitativ. Immerhin werden aus 25 g Benzoin 20—22 g Diphenylglyoxalon und daraus etwa 25 g Dibrombenzil erhalten.

Im Folgenden seien einige Derivate des Dibrombenzils beschrieben. Über seine Oxydation zu *p*-Brombenzoesäure ist schon berichtet[4]). Dibrombenzilsäure, Dibrombenzhydrol und Bisbromphenylessigsäure sind in Gemeinschaft mit Hrn. K. Seydel, die übrigen Stoffe in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. H. Edlefsen bearbeitet worden.

---

[1]) H. Biltz, diese Berichte **41**, 1761 [1908].

[2]) H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 173, Anm. [1909].

[3]) H. Biltz, diese Berichte **41**, 1754, 1761 [1908]; Ann. d. Chem. **368**, 262 [1909].

[4]) H. Biltz, diese Berichte **41**, 1763 [1908].

p,p-Dibrom-benzil-monoxim.

Lösungen von 1 g Dibrombenzil in 50 ccm Eisessig und von 1 g Hydroxylammoniumchlorid und 0.5 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser wurden gemischt und 1/4 Stunde gekocht. Dabei entfärbte sich die anfangs gelblichgrüne Lösung völlig. Mit Wasser kam quantitativ eine weiße Fällung, die aus Eisessig oder Alkohol zu feinen, farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln umkrystallisiert werden konnte. Schmp. 159—160°.

0.1370 g Sbst.: 4.3 ccm N (13°, 765 mm).

$C_{14}H_9O_2NBr_2$. Ber. N 3.7. Gef. N 3.7.

p,p-Dibrom-benzil-phenylhydrazon.

Eine kochende Lösung von 1 g Dibrombenzil in 50 ccm Eisessig wurde nach und nach mit 1 g Phenylhydrazin (über 3 Mol.) versetzt. Nach zehn Minuten wurde die stark rot gewordene Lösung mit wenig Wasser versetzt und erkalten gelassen. Es krystallisierten schöne, satzgelbe Prismen, die sich leicht aus Essigester umkrystallisieren ließen. Ausbeute 1.3 g. Schmp. 189°. Der Stoff war in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich.

0.1800 g Sbst.: 9.7 ccm N (11°, 739 mm).

$C_{20}H_{14}ON_2Br_2$. Ber. N 6.1. Gef. N 6.2.

Ein Osazon entstand eben so wenig als ein Dioxim. Auch durch Erhitzen von 1 g Dibrombenzil, 2 g Phenylhydrazin und 25 g Alkohol auf 170° wurde nur das Phenylhydrazon erhalten.

Bis-bromphenyl-oxy-triazin, $\begin{matrix} BrC_6H_4.C:N.CO \\ BrC_6H_4.C:N.NH \end{matrix}$ [1]).

Ein kochendes Gemisch von 5 g Dibrombenzil und 75 ccm Eisessig wurde nach und nach mit einer Lösung von 3 g salzsaurem Semicarbazid in 25 ccm Wasser versetzt; es wurde weiter gekocht,

---

[1]) J. Thiele und O. Stange, Ann. d. Chem. **283**, 6 [1895]; H. Biltz, Ann. d. Chem. **339**, 243 [1905]. Für Diphenyloxytriazin kommen 2 Formeln in Betracht:

I. $\begin{matrix} C_6H_5.C:N.C.OH \\ C_6H_5.C:N.N \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_6H_5.C:N.CO \\ C_6H_5.C:N.NH \end{matrix}$.

Ich möchte mich jetzt für die zweite entscheiden, die sämtliche Umsetzungen des Stoffes erklärt. Die Alkylverbindungen enthalten nachgewiesenermaßen Alkyl am Stickstoff, die Acetylverbindung des Acetyl wahrscheinlich ebenfalls. Die leichte Verseifbarkeit der letzteren widerspricht dieser Auffassung nicht, da auch sonst Acetyl vom Stickstoff leicht abgespalten werden kann, z. B. aus der Acetylverbindung des Bisbromphenylhydantoins (diese Berichte **41**, 1388 [1908]). Auch die Salze enthalten jedenfalls das Metall am Stickstoff, der durch die Nachbarschaft von Carbonyl und einer Doppelbindung, sogar einer konjugierten Doppelbindung, sehr stark acidifiziert ist;

bis alles in Lösung gegangen war. Dann wurde auf etwa 30 ccm eingedampft. Beim Erkalten krystallisierte das schwach gelbliche Umsetzungsprodukt aus. Zur Reinigung wurde es in *n*-Natronlauge aufgenommen und nach Filtration der Lösung mit Salzsäure wieder gefällt. Aus Eisessig kamen farblose Nadeln in fast quantitativer Ausbeute. Schmp. 253°. Es war in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton leicht, in Essigester wenig und kaum in Ligroin löslich.

0.1900 g Sbst.: 0.3081 g CO_2, 0.0418 g H_2O. — 0.2119 g Sbst.: 18.2 ccm N (11°, 767 mm).

$C_{15}H_9ON_3Br_2$. Ber. C 44.2, H 2.2, N 10.3.
Gef. » 44.2, » 2.5, » 10.3.

Von Dibrombenzil war weder ein Semicarbazon noch ein Disemicarbazon[1]) zu erhalten.

Natriumsalz. Aus warm bereiteter Lösung von Bisbromphenyloxytriazin in verdünnter Natronlauge krystallisierte ein Mononatriumsalz in hellgelben, zu Büscheln vereinigten Prismen; es konnte aus Alkohol oder Wasser umkrystallisiert werden.

0.2198 g Sbst.: 0.0361 g Na_2SO_4.

$C_{15}H_8ON_3Br_2Na$. Ber. Na 5.4. Gef. Na 5.3.

Acetylverbindung des Bisbromphenyl-oxy-triazins,

$$BrC_6H_4.C:N.CO$$
$$BrC_6H_4.C:N.N.CO.CH_3$$

Eine Lösung von 1 g Bisbromphenyloxytriazin in 15 ccm Essigsäureanhydrid wurde ½ Stunde gekocht und dann auf ein kleines Volumen eingeengt. Beim Erkalten und Stehen im Vakuumexsiccator kamen langsam Krystalle, die durch Waschen mit Essigester entfärbt werden konnten. Durch Krystallisation aus wenig Essigsäureanhydrid wurden sechsseitige, farblose Täfelchen erhalten. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 282°.

0.2672 g Sbst.: 21.4 ccm N (13°, 752 mm).

$C_{17}H_{11}O_2N_3Br_2$. Ber. N 9.4. Gef. N 9.3.

Die Acetylverbindung ist sehr empfindlich selbst gegen Spuren von Wasser und Alkohol; unter Hydrolyse bezw. Alkoholyse wird Bisbromphenyloxytriazin zurückgebildet (vergl. S. 1816 Anm.).

---

ebenso wie in der Harnsäure das Stickstoffatom in Stellung 3 durch das benachbarte Carbonyl und die konjugierte Doppelbindung sehr stark acidifiziert ist, und zwar stärker als Stickstoffatom 1. So erklärt sich, daß beim Methylieren von harnsaurem Natrium die 3-Methylharnsäure entsteht. Des weiteren erklärt sich hieraus, daß Harnsäure und ebenso Diphenyloxytriazin mit Alkalimetallcarbonaten die entsprechenden Alkalisalze unter Freiwerden von Kohlensäure bilden.

[1]) Über die entsprechenden Derivate des Benzils vgl. H. Biltz, diese Berichte **35**, 344 [1902]; Ann. d. Chem. **339**, 250, 256 [1905].

p, p-Dibrom-benzilsäure, $(Br.C_6H_4)_2C(OH).COOH$.

Dibrombenzil in Dibrombenzilsäure überzuführen, glückte uns zuerst nicht, weil wir in üblicher Weise die mit Alkalimetallhydroxyd versetzte alkoholische Lösung erwärmten. Wir hatten keinen Grund, an der Brauchbarkeit dieser Methode zu zweifeln, weil sich nach ihr Dichlorbenzilsäure[1]) hatte herstellen lassen. Aber alle Bemühungen waren vergeblich. Spätere Versuche zeigten, daß nicht erwärmt werden darf.

Eine Lösung von 3 g Natrium in 75 ccm Alkohol wurde mit 5 g Dibrombenzil bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis — nach etwa 2 Tagen — alles gelöst war. Nun wurde mit Wasser auf das 10- bis 20-fache verdünnt und mit Salzsäure gefällt. Zusatz von etwas Natriumacetat beförderte die Abscheidung des Stoffes. Nach einigen Stunden hatte sich ein hellbräunliches Öl abgesetzt; es wurde in 150 ccm Natriumcarbonatlösung aufgenommen; die Lösung wurde filtriert, zur Entfernung von Verunreinigungen einige Male ausgeäthert, nochmals filtriert und angesäuert. Die jetzt fast farblose Fällung wurde nach einiger Zeit halbfest. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuumexsiccator wurde sie mit 20 ccm Chloroform schwach erwärmt, wobei fast alles in Lösung ging. Das Filtrat wurde etwas eingeengt und durch vorsichtigen Ligroin-Zusatz zur Krystallisation gebracht. Es kamen Rosetten von Nädelchen oder Prismen mit einer oder zwei schrägen Endflächen. Ausbeute etwa 3 g. Schmp. 108—110°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin.

0.2139 g Sbst.: 0.3409 g CO_2, 0.0536 g H_2O. — 0.2124 g Sbst.: 0.2074 g AgBr. — 0.1596 g Sbst.: 0.1556 g AgBr.

$C_{14}H_{10}O_3Br_2$. Ber. C 43.5, H 2.6, Br 41.4.
Gef. » 43.5, » 2.8, » 41.6, 41.5.

Überführung von Dibrom-benzilsäure in 5.5-Bis-bromphenyl-hydantoin. Beim Verschmelzen von 1 g Dibrombenzilsäure und 0.3 g Harnstoff im Ölbade bei etwa 220° entstand eine klare Schmelze. Sie wurde gepulvert und unter Verreiben mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, wobei eine beträchtliche Menge eines sich erst bei 360° zersetzenden Stoffes ungelöst blieb. Das Filtrat gab beim Ansäuern mit Kohlendioxyd eine weiße Fällung, die beim Krystallisieren aus Alkohol die typischen Rhomboeder des 5.5-Bis-bromphenylhydantoins gab. Ausbeute 0.3 g. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 308°.

Auch beim Kochen ihrer Lösung in Eisessig gaben Dibrombenzilsäure und Harnstoff eine kleine Menge Bisbromphenylhydantoin.

---

[1]) P. J. Montagne, Rec. trav. chim. **21**, 6—29 [1902].

p,p-Dibrom-benzhydrol, $(BrC_6H_4)_2CH.OH$.

Dibrombenzilsäure spaltete beim Erhitzen auf höhere Temperatur Kohlendioxyd ab und ging in Dibrombenzhydrol über. 2 g wurden 3—4 Stunden im Ölbade auf etwa 180° erhitzt. Die tiefrote, alkoholische Lösung der Schmelze ließ sich durch mehrfaches Kochen mit Tierkohle entfärben. Aus dem stark eingeengten Filtrate krystallisierten 0.5 g flache, farblose, glänzende Täfelchen, die nach erneuter Krystallisation rein waren. Schmp. 174—175°. Der Stoff löste sich in kochendem Alkohol mit der Löslichkeit etwa 1.7. In Benzol, Chloroform, Essigester löste er sich leicht, in Eisessig schwer und kaum in Ligroin.

0.1920 g Sbst.: 0.3208 g CO_2, 0.0436 g H_2O. — 0.1905 g Sbst.: 0.3188 g CO_2, 0.0439 g H_2O. — 0.1522 g Sbst.: 0.1676 g AgBr.

$C_{13}H_{10}OBr_2$. Ber. C 45 6, H 2.9, Br 46.8.
Gef. » 45.6, 45.6, » 2.5, 2.6, » 46.9.

p,p-Bisbromphenyl-essigsäure, $(BrC_6H_4)_2CH.COOH$.

Dibrombenzilsäure konnte ebenso wie Benzilsäure mit Jodwasserstoff reduziert werden. Eine Lösung von 3 g Dibrombenzilsäure und 1 g konz. Jodwasserstofflösung in 15 g Eisessig wurde mit 1 g rotem Phosphor eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Das Filtrat wurde mit Wasser gefällt und die Fällung aus Alkohol krystallisiert. Es kamen Nädelchen; aus dem Filtrate krystallisierte auf Wasserzusatz der Rest. Ausbeute 2.7 g, Schmp. 187—188°.

0.2036 g Sbst.: 0.3382 g CO_2, 0.0529 g H_2O. — 0.1630 g Sbst.: 0.1674 g AgBr. — 0.1904 Sbst.: 0.1956 g AgBr.

$C_{14}H_{10}O_2Br_2$. Ber. C 45.4, H 2.7, Br 43.2.
Gef. » 45.3, » 2.9, » 43.7, 43.7.

Bisbromphenylessigsäure löst sich leicht in Alkohol, Eisessig und Äther, schwer in Wasser.

Dibrom-desoxybenzoin, $BrC_6H_4.CO.CH_2.C_6H_4Br$.

Zu einer kochenden Mischung von 3 g Dibrombenzil und 100 g Eisessig wurden 2 g Zinkstaub gegeben. Bald löste sich alles Dibrombenzil, und die Lösung entfärbte sich. Nach Zugabe von 5 ccm Wasser wurde 10 Minuten weiter gekocht und dann filtriert. Die mit Wasser erhaltene farblose Fällung wurde zur Umsetzung eines in ihr meist enthaltenen Restes Dibrombenzil noch einmal ebenso behandelt. Jetzt kamen aus Alkohol einheitliche, farblose, lange, spröde Krystallnadeln Ausbeute etwa 2.5 g. Schmp. 141—142° (k. Th.).

Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig, Essigsäureäthylester, Aceton, Chloroform und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Äther.

0.2650 g Sbst.: 0.4591 g CO_2, 0.0794 g H_2O. — 0.3288 g Sbst.: 0.5681 g CO_2, 0.0970 g H_2O. — 0.1410 g Sbst.: 0.1482 g AgBr. — 0.2040 g Sbst.: 0.2154 AgBr.

$C_{14}H_{10}OBr_2$. Ber. C 47.5, H 2.8, Br 45.2.
Gef. » 47.2, 47.1, » 3.4, 3.3, » 44.7, 44.9.

Dibromdesoxybenzoin ließ sich weder in ein Oxim, noch ein Phenylhydrazon, noch ein Semicarbazon überführen, auch gab es keine Acetylverbindung.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

284. A. v. Korczyński: Über Addition von Chlorwasserstoff bei tiefer Temperatur an substituierte Aniline.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1910.)

In einer vorläufigen Mitteilung[1]) wurde auf Grund bekannter Beobachtungen, daß manche Amine und Amidosäuren sogar bei ca. 100° beständige Polyhydrohalogenide liefern, die Frage aufgeworfen, ob man in derartigen Verbindungen mehrwertigen Stickstoff annehmen oder sie etwa folgendermaßen deuten soll: $\begin{matrix} R.NH_2 \\ \vdots \\ [HCl]_n \end{matrix}$, wobei Chlorwasserstoff polymer vorliegen würde.

Einige Zeit darauf versuchten Kaufler und Kunz[2]) die Frage nach der Konstitution jener Additionsverbindungen zu lösen. Die Momente, welche auch uns zwangen, einen Komplex $[HCl]_n$ in Erwägung zu ziehen, sprechen nach Kaufler und Kunz entschieden für die Formel $R_3N \ldots [HCl]_n$. Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Formel erblicken die genannten Forscher darin, daß *p*-Nitrosodimethylanilin, eine grüne Base, sowohl in Form des normalen Hydrochlorids wie des Dihydrochlorids gelb ist; wäre bei der Bildung der letzteren Additionsverbindung ein nochmaliger Valenzwechsel eingetreten, so wäre ein zweiter Farbenumschlag zu erwarten.

Die aus der Beständigkeit der Hydrohalogenide abgeleitete Annahme von Kaufler und Kunz, daß im zweiten Komplex der Ver-

[1]) Diese Berichte **41**, 4379 [1908].
[2]) Diese Berichte **42**, 385, 2482 [1909].

bindung $[R_3NH][Cl_2H]$ das Halogenatom als Zentralatom zu betrachten ist, wäre vielleicht an umfangreicherem Material zu prüfen. Bei manchen Aminen — die dabei allerdings noch eine Azogruppe enthalten — scheint die Beständigkeit der Polyhydrohalogenide mit steigendem Atomgewicht des Halogens zu steigen [1]), umgekehrt wie bei den von Kaufler und Kunz untersuchten Verbindungen.

Aus bekannten Gründen zogen wir die Formel $R_3N \ldots [HCl]_n$ in Erwägung, ohne jedoch zu erwarten, daß sich für die Richtigkeit dieser Formulierung leicht Beweise finden sollten. Wir können es auch nicht als Beweis dafür betrachten, wenn ein Polyhydrohalogenid dieselbe Farbe wie das normale Hydrohalogenid aufweist. Demzufolge müßten wir im entgegengesetzten Falle annehmen, daß ein Valenzwechsel tatsächlich eingetreten ist. Nun fanden wir aber, daß das gelbe saure Sulfat des *p*-Nitroso-dimethylanilins bei —75° noch 6 Moleküle Chlorwasserstoff addiert und dabei farblos wird. Das farblose Naphthochinolin absorbiert 5 Moleküle Chlorwasserstoff, das strohgelbe saure Sulfat liefert bei denselben Arbeitsbedingungen (—75°) ein Trishydrochlorid, wobei es farblos wird. Das Verschwinden der Farbe wird erst durch Absorption hervorgerufen und ist nicht etwa ausschließlich der Wirkung der tiefen Temperatur zuzuschreiben.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen der Addition bei 0° und —75° kann nicht erblickt werden: Dimethylanilin liefert ein Bishydrochlorid bei 0°, *p*-Toluidin ein solches erst bei —75°. Wie sollen also die erhaltenen Additionsverbindungen gedeutet werden? Soll hier die mit Hilfe neuer Hypothesen erweiterte Valenzlehre Klarheit schaffen, so müssen wir entweder annehmen, daß sich Komplexe wie $\begin{bmatrix} H_2SO_4 \\ (HCl)_n \end{bmatrix}$ bilden können, was doch ziemlich unwahrscheinlich ist, oder daß das Stickstoffatom mehrere Säuremoleküle um sich gruppieren kann, mit anderen Worten, daß das Stickstoffatom eine höhere Koordinationszahl als 4 aufweist.

Bei der Addition verschiedener Säuremoleküle begegnet man Anzeichen einer Regelmäßigkeit; addiert eine Base n Moleküle Chlorwasserstoff, so scheint ihr saures Sulfat nur n—2 Chlorwasserstoff-Moleküle binden zu können.

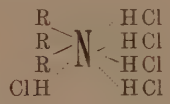
Die maximale Zahl der HCl-Moleküle, welche die von uns untersuchten Basen zu binden imstande waren, beträgt 5. Eine Ausnahme bildet *p*-Nitroso-dimethylanilin mit 8 Molekülen HCl; da aber Anilin 3HCl, *p*-Nitroso-anilin 6HCl bindet, ist hier die Addition auch beim Sauerstoffatom der Nitrosogruppe anzunehmen.

---

[1]) Logothetis, Zur Kenntnis der Azo- und Amidoazokörper, Halle 1904.

Die maximale Zahl von 5 HCl-Molekülen könnte nach unserer Ansicht für die Koordinationszahl 8 stimmen. Werner[1]) gibt Fälle an, wo bei manchen Elementen die Koordinationszahl 6 überschritten wird; einige Fälle findet man in den Studien von W. Peters[2]), wo aber diese Erscheinung etwas anders erklärt wird.

Die Verbindungen mit 5 HCl-Molekülen könnte man also als koordinativ gesättigt im Sinn der Formel



betrachten.

Ebenso könnte man die bei tiefer Temperatur von Archibald und Mc Intosh[3]) erhaltenen Verbindungen von Chlorwasserstoff mit sauerstoffhaltigen Körpern deuten. Man könnte z. B. annehmen, daß in der Verbindung $C_2H_6O.5HCl$ der Sauerstoff 2 Haupt- und 5 Nebenvalenzen betätigt. Da man so viele »Molekularverbindungen« atomistisch zu deuten angefangen hat, liegt kein Grund vor, diesen Standpunkt nur für die bei Zimmertemperatur erhaltenen Verbindungen gelten zu lassen.

Die in einer Verbindungsreihe nachgewiesene Analogie zwischen den Resultaten der Addition von Chlorwasserstoff an Basen und der Addition von Ammoniak an Phenole[4]) wurde weiter studiert. Eine Gesetzmäßigkeit ist nicht zu leugnen, doch ist sie nicht so ausgesprochen, wie auf dem Gebiet der anormalen Ammoniumsalze.

Monohalogen-aniline addieren zwei Moleküle HCl; der Eintritt des zweiten Halogens kann bei Disubstitution in der Stellung *ortho-para* eine Steigerung der Additionsfähigkeit hervorrufen. Tri- und Pentahalogensubstitution hebt beim Anilin die Additionsfähigkeit nicht auf.

Der Eintritt einer zweiten Nitrogruppe in das Molekül des Nitroanilins ruft dieselben Erscheinungen hervor, wie sie der Eintritt eines zweiten Halogenatoms in das Molekül des Halogenanilins hervorrufen kann. Die Diorthosubstitution beeinflußt die Addition ungünstiger,

---

[1]) Neuere Anschauungen auf d. Gebiet d. anorgan. Chem., II. Aufl., S. 55.

[2]) Diese Berichte **41**, 3175 [1908]; **42**, 4826 [1909].

[3]) Chem. Zentralbl. **1904**, II, 300.

[4]) Anz. der Krak. Akad. d. Wiss. **1908**, Juli, **1909**, April; Journ. chim. phys. **7**, 575 [1909].

als die 2.4- oder 3.5-Stellung der Nitrogruppen. Trinitranilin reagiert nicht mit Chlorwasserstoff.

Der Eintritt eines dritten, ungleichartigen, negativen Substituenten kann sowohl eine Steigerung, wie eine Verminderung der Additionsfähigkeit beim Dinitro- oder Dihalogenanilin hervorrufen.

Die Ausführung der Versuche geschah nach der bereits beschriebenen Methode. Angesichts der Schwierigkeiten, auf welche eine exakte Ausführung der Analysen unter den gegebenen Bedingungen stößt, ist die Fehlergrenze bis ca. 1 % gewiß nicht zu hoch bemessen. Als Kältegemisch diente Äther-Kohlensäure.

Die bei —75° erhaltenen Verbindungen waren in folgender Weise zusammengesetzt:

Anilin 3 HCl. — *p*-Toluidin 2 HCl. — Diphenylamin 3 HCl. — *o*-Chloranilin[1]) 2 HCl. — *m*-Chloranilin[1]) 2 HCl. — *p*-Chloranilin 2 HCl. — *o*-Bromanilin[1]) 2 HCl. — *m*-Bromanilin[1]) 2 HCl. — *p*-Bromanilin 2 HCl. — *p*-Jodanilin[1]) 2 HCl. — 2.4-Dichloranilin $2^1/_2$ HCl. — 3.5-Dichloranilin 2 HCl. — 3.5-Dibromanilin 2 HCl. — Dibrom-*o*-toluidin $2^1/_2$ HCl. — Dibrom-*p*-toluidin 2 HCl. — Trichloranilin $2^1/_2$ HCl. — 3.5-Dichlor-2.4.6-tribromanilin 2 HCl. — 2.4-Dinitroanilin 4 HCl. — 3.5-Dinitroanilin 4 HCl. — 2.6-Dinitroanilin $3^1/_2$ HCl. — Trinitranilin bindet HCl nicht. — 2-Nitro-4.6-dibromanilin 4 HCl. — 2-Nitro-4.6-dichloranilin 3 HCl. — 4-Nitro-2.6-dichloranilin 3 HCl. — 4-Nitro-2.6-dibromanilin 3 HCl. — 2.4-Dinitro-6-bromanilin HCl. — 2.6-Dinitro-4-bromanilin 2 HCl. — *p*-Nitro-dimethylanilin 3 HCl. — *m*-Nitro-dimethylanilin 5 HCl. — Harnstoff 2 HCl. — Sulfoharnstoff 2 HCl. — (*o*-, *m*-, *p*-)Amidobenzoesäure 3 HCl. — *p*-Nitrosoanilin 6 HCl. — *p*-Nitroso-dimethylanilin 8 HCl.

Saures Sulfat des *p*-Nitroso-dimethylanilins.

Dieses Salz addiert bei —75° sechs Moleküle Chlorwasserstoff und zwar:

0.0817 g Sbst. absorbierten 44.2 ccm = 0.0720 g HCl[2]).

$C_8H_{12}N_2SO_5 . 6HCl$. Ber. HCl 46.8. Gef. HCl 46.8.

Das erhaltene Produkt ist farblos. Um den Einwand zu entkräften, daß es sich hier um Addition an eine an der Sulfatbildung nicht beteiligte Gruppe, also ausschließlich die Nitrosogruppe, handelt, habe ich Chlorwasserstoff auch an andere Sulfate addiert, welche solche Gruppen nicht enthalten.

---

[1]) Die Substanz wurde in Form des normalen Hydrochlorids abgewogen.

[2]) Das Volumen wird überall auf Normalzustand reduziert.

Naphthochinolin, eine farblose Base, liefert ein strohgelbes, saures Sulfat, welches in Übereinstimmung mit den Angaben von Skraup[1]) sich als wasserfrei erwies.

Saures Naphthochinolin-sulfat.

0.1006 g Sbst. absorbierten 29.9 ccm = 0.0487 g HCl.

$C_{13}H_{11}NSO_4.3HCl$. Ber. HCl 32.5. Gef. HCl 32.6.

Die entstandene Verbindung ist farblos; bei gewöhnlicher Temperatur gibt sie Chlorwasserstoff quantitativ ab, ähnlich wie die Sulfate des *p*-Nitroso-dimethylanilins und Chinolins.

Naphthochinolin.

0.1048 g Sbst. absorbierten 67.1 ccm = 0.1092 g HCl.

$C_{12}H_9N.5HCl$. Ber. HCl 50.4. Gef. HCl 51.0.

Saures Chinolinsulfat.

Das Salz ist krystallwasserfrei, wie die folgende Analyse beweist:

0.2147 g Sbst.: 0.0809 g CO_2, 0.3761 g H_2O.

$C_9H_7N.H_2SO_4$. Ber. C 47.57, H 3.97.

Gef. » 47.78, » 4.21.

0.1014 g Sbst. absorbierten 32.0 ccm = 0.0521 g HCl.

$[C_9H_7N.H_2SO_4].3HCl$. Ber. HCl 32.5. Gef. HCl 33.9.

Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat und Hydrazinsulfat addieren HCl nicht. Manche neutrale Sulfate, wie das des Anilins, Toluidins, Diphenylamins addieren mehrere Moleküle HCl, doch scheinen die letzteren bei gewöhnlicher Temperatur nicht quantitativ abgegeben zu werden.

Alle in der vorliegenden Abhandlung erwähnten Additionsprodukte sind farblos mit Ausnahme der aus 2.4-Dinitroanilin, 2.6-Dichlor- (oder Dibrom-)-4-nitroanilin, 2.4-Dichlor-6-nitroanilin erhaltenen, welche einen Stich ins Gelbe haben, sowie des aus Nitrosoanilin erhaltenen, welches sich von der Stammsubstanz in der Farbe kaum unterscheidet.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. **2**, 139.

285. Wilhelm Wislicenus und Wilhelm Silberstein: Ester-Kondensationen: Oxalester und Propionitril.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Juni 1910.)

Die Kondensation eines Säureesters mit einer eine reaktionsfähige Methengruppe enthaltenden Verbindung durch Natrium bezw. Kalium, Natrium- bezw. Kaliumäthylat oder Natriumamid ist zu einer synthetisch viel benutzten Methode geworden, die man kurz als die Methode der »Ester-Kondensation« bezeichnen kann. Sie hat ihren Ausgangspunkt in der Synthese des Succinylobernsteinsäureesters von Fehling[1]) und des Acetessigesters von Geuther[2]). Das Charakteristische dieser Synthesen ist die Kondensation zweier Moleküle eines Esters, z. B. des Essigesters zum Acetessigester. Die Bedeutung eines allgemeinen synthetischen Verfahrens bekam die Methode aber erst, als durch die Synthese des Oxal-essigesters[3]) und kurz darauf des Benzoyl-essigesters[4]), des Benzoyl-acetons[4]) usw. gezeigt worden war, daß sich auch je zwei verschiedene Komponenten auf diesem Wege verknüpfen lassen, z. B. Oxalester mit Essigester, Benzoesäureester mit Aceton usw. Allerdings hat sich bald herausgestellt, daß nicht alle Ester gleich leicht reagieren; der Kohlensäureester z. B. konnte bisher noch nicht zur Reaktion gebracht werden. Auch unter den Verbindungen mit reaktionsfähigen Methengruppen bestehen große Unterschiede bezüglich der Bereitwilligkeit, die Säurereste der Ester aufzunehmen. Endlich sind auch noch die Wahl des Kondensations- und des Lösungsmittels und die äußeren Bedingungen, wie Verdünnung und Temperatur von entscheidendem Einfluß auf den günstigen Verlauf der Synthese. Bei der weiteren Durchforschung dieses Gebietes hat sich das Bedürfnis geltend gemacht, die verschieden funktionierenden Reaktionskomponenten durch eine allgemeine Bezeichnungsweise von einander zu unterscheiden[5]). Da die eine immer ein Säureester ist, so nennen wir sie die Ester-Komponente. Sie ist es, die sich mit den Alkylaten der Alkalimetalle additiv vereinigt[6]). Das Gelingen der Synthese hängt offenbar davon ab, ob der betreffende Ester fähig ist, ohne allzu rasche

---

[1]) Ann. d. Chem. **49**, 192 [1844].
[2]) Jenaische Ztschr. f. Medizin und Naturwissenschaften **2**, 87.
[3]) Wilhelm Wislicenus, diese Berichte **19**, 3225 [1886].
[4]) L. Claisen, diese Berichte **20**, 651, 655 [1887].
[5]) Vergl. die Dissertation von Kostenbader, Tübingen 1909.
[6]) L. Claisen, l. c.; diese Berichte **38**, 709 [1905].

Zersetzung eine Verbindung mit dem Alkylat zu bilden. Die geeignetste Esterkomponente ist der von dem einen von uns zuerst angewendete Oxalester; es folgen der Ameisensäureester, dann etwa die Ester der salpetrigen Säure und mit immer geringerer Reaktionsfähigkeit Essigester, Benzoesäureester, Salpetersäureester usw.

Die andere Reaktionskomponente nennen wir die Methen-Komponente, da die Reaktionsmöglichkeit auf der Anwesenheit einer durch benachbarte Doppelbindungen reaktionsfähig gewordenen Methengruppe beruht. Methenkomponenten sind in viel größerer Zahl bekannt als geeignete Esterkomponenten. Zu den am leichtesten reagierenden gehören Benzylcyanid, die Ketone, Essigester, Fluoren u. a. m.

Als Kondensationsmittel hat man bis vor einigen Jahren Natrium oder Natriumäthylat fast ausschließlich verwendet. Freund und Speier[1]) benutzten statt dessen zur Darstellung des Acetessigesters das Natriumamid; Claisen[2]) (und Feyerabend) haben dann die Vorzüge desselben für die Kondensation von Ketonen mit Säureestern eingehend untersucht. In neuester Zeit hat sich im Tübinger Laboratorium das Kaliumäthylat als das von allen wohl am besten wirkende Kondensationsmittel erwiesen. Man wird es wegen seines etwas höheren Preises in jenen Fällen nicht anwenden, die schon mit Natrium oder Natriumäthylat oder Natriumamid sehr gute Ausbeuten liefern. Es sind aber bereits eine Reihe von Arbeiten publiziert worden, aus denen hervorgeht, daß nicht nur bisher schlechte Ausbeuten durch Kaliumäthylat verbessert werden können, sondern daß es Synthesen mit trefflicher Ausbeute auszuführen gestattet, bei denen Natriumäthylat völlig versagt[3]). Ein solches Beispiel ist auch die Kondensation von Oxalester mit Propionitril. Fleischhauer[4]) hat diesen Versuch im Laboratorium von E. v. Meyer bereits angestellt, aber ohne Erfolg. Auch wir konnten uns von der Unwirksamkeit des Natriumäthylats in diesem Fall überzeugen. Mit alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylatlösung kann man dagegen ohne Schwierigkeit eine Ausbeute von über 80% der theoretisch möglichen Menge des Kondensationsproduktes, der Kaliumverbindung des Propionitril-oxalesters,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix}\!\!>\!CH.CO.COO\,C_2H_5,$$

erhalten.

---

[1]) Diese Berichte **35**, 2321 [1902].

[2]) Diese Berichte **38**, 693, 719 [1905].

[3]) Diese Berichte **41**, 3334, 3761, 4123 [1908]; **42**, 785, 1140, 1930 [1909]; **43**, 229 [1910].

[4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **47**, 387 [1893].

Zur Darstellung derselben wird metallisches, von der Kruste befreites Kalium in der 10—15-fachen Menge wasserfreien Äthers mit etwa der 3-fachen Menge absoluten Alkohols unter Erwärmen am Rückflußkühler in Lösung gebracht. Danach wird unter guter Kühlung die Mischung gleichmolekularer Mengen von säurefreiem Oxalester und Propionitril hinzugegeben. Nach einigen Stunden beginnt eine gallertige Ausscheidung sich abzusetzen, die sich allmählich vermehrt und krystallinisch wird. Nach etwa 3 Tagen ist der Gefäßinhalt zu einem Brei rötlich gefärbter Kryställchen erstarrt. Sie werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. (Die ätherische Mutterlauge enthält noch ca. 10% des angewandten Propionitrils neben gelöster Kaliumverbindung. Man arbeitet sie am besten so auf, daß man sie mit Wasser schüttelt. Im Äther findet sich etwas Propionitril, aus der wäßrigen Schicht kann man durch Ansäuern und Ausäthern noch etwas freien Propionitril-oxalester gewinnen.)

Die Kaliumverbindung selbst wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von ein wenig Tierkohle in Form farbloser, mikroskopisch kleiner Prismen erhalten, die, frisch bereitet, bei etwa 162—163° schmelzen. Der Schmelzpunkt ist übrigens unscharf und hängt sehr von der Art des Erhitzens ab. Ein älteres Präparat schmolz bei raschem Erhitzen unter Zersetzung, Braunfärbung und Gasentwicklung bei ca. 180°.

0.2350 g Sbst.: 0.1050 g K_2SO_4.

$C_7H_8O_3NK$. Ber. K 20.2. Gef. 20.1.

Die Ausbeute war bei einem Versuch 83% der theoretisch möglichen Menge. Das Kaliumsalz ist recht beständig, nicht hygroskopisch, in Wasser mit neutraler Reaktion leicht löslich. Aus der wäßrigen Lösung wird durch Kohlensäure, anscheinend auch durch Essigsäure, nichts gefällt. Durch konzentrierte Chlornatriumlösung wird das schwerer lösliche Natriumsalz abgeschieden, Silbernitrat gibt einen farblosen, Kupfernitrat einen braunen Niederschlag. Die alkoholische Lösung zeigt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung, in konzentrierter Lösung eine rote Fällung.

Der freie Propionitril-oxalester [Äthylester der Cyan-(3)-butanon-(2)-säure-(1)] wurde aus der eiskalten, konzentrierten, wäßrigen Lösung der Kaliumverbindung mit eiskalter Schwefelsäure in Form gelblichweißer Nädelchen erhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur gefällt, ist der Niederschlag ölig. Da der Ester in Wasser ziemlich leicht löslich ist, so fällt nur ein kleiner Teil aus, und es muß wiederholt ausgeäthert werden. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein Öl, das bald erstarrt. Aus Benzol krystallisiert die Verbindung in großen, schiefwinkligen Prismen vom Schmp. 66—67°. Bei 17 mm

und 123° destilliert sie als farblose Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder erstarrt.

0.1825 g Sbst.: 0.3618 g CO_2, 0.0976 g H_2O. — 0.1538 g Sbst.: 12.0 ccm N (18°, 740 mm).

$C_7H_9O_3N$. Ber. C 54.2, H 5.8, N 9.0.
Gef. » 54.1, » 6.0, » 8.9.

Der Ester ist in den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, leicht löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer. Man kann ihn mit Wasser einige Zeit kochen, ohne daß er sich zersetzt. Die Eisenchlorid-Reaktion ist intensiv dunkelrot.

Daß der Ester aus der wäßrigen Lösung der Kaliumverbindung durch plötzliches Übersäuern wenigstens teilweise in einer desmotropen Ketoform ohne Eisen-Reaktion bezw. als Gemenge mit der eisenrötenden Enolform ausgefällt wird, zeigt folgender Versuch:

Eine kleine Probe des ausgefällten Esters wurde ausgeäthert, die rasch filtrierte ätherische Lösung von einigen Kubikzentimetern nach dem Augenmaß in zwei gleiche Teile geteilt und die eine Hälfte im Wasserbad bis zum Verdampfen des Äthers (ca. 2 Minuten) erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die verdampfte Menge Äther wieder hinzugefügt, so daß nun die erhitzte Probe wieder die gleiche Konzentration wie die nicht erhitzte hat. Gibt man hierauf zu beiden Proben die gleiche Menge Alkohol und je einen Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung, so ist die Färbung in der erhitzt gewesenen Probe sehr viel intensiver als in der anderen. Es hat mithin durch das Erhitzen eine Umlagerung von nicht eisenrötender (Keto-)Form in die gewöhnliche Enolform stattgefunden. Läßt man die beiden Proben mit dem zugesetzten Eisenchlorid eine halbe Stunde stehen, so sind die Färbungen gleich geworden — ein Beweis, daß nunmehr in beiden derselbe Gleichgewichtszustand und dieselbe Konzentration an Enolform herrscht.

Es sei noch bemerkt, daß der destillierte und krystallisierte Ester, in gleicher Weise untersucht, keinen Farbunterschied zwischen den beiden Proben und sofort die intensive Farbe der erhitzten Probe des ersten Versuchs zeigt. Es ist hierdurch mit Sicherheit erwiesen, daß ein Überschuß von Schwefelsäure zuerst eine desmotrope Form fällt. Man kann diese in wenigen Minuten und mit kleinen Mengen ausführbare »Desmotropie-Reaktion« auch in vielen anderen Fällen zum Nachweis der vorübergehenden Existenz labiler Formen benutzen, auch wenn sie nicht isolierbar sind. So verhalten sich auch Formylphenylessigester, Formylbernsteinsäureester, Formylpropionester usw.

Es kann aus dem geschilderten Verhalten auch der Schluß gezogen werden, daß die Konstitution des freien krystallisierten Propionitril-oxalesters die eines Enols

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} OH \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

ist.

Ammoniumsalz des Propionitril-oxalesters.

Wenn man in eine ätherische Lösung des Propionitril-oxalesters trocknes Ammoniak einleitet, so fallen sofort fast farblose Krystalle der Ammoniumverbindung aus. Die Fällung ist quantitativ. Die Verbindung ist in Äther, Benzol, Ligroin unlöslich, in Alkohol und namentlich in Wasser sehr leicht löslich. Durch Lösen in wenig ganz absolutem Alkohol und Ausfällen mit Äther kann sie gereinigt werden; indessen fällt sie schon bei der Darstellung fast analysenrein aus.

0.0650 g Sbst.: 0.1156 g CO_2, 0.0390 g H_2O. — 0.1020 g Sbst.: 14.7 ccm N (21°, 733 mm).

$C_7H_{12}O_3N_2$. Ber. C 48.8, H 7.0, N 16.3.
Gef. » 48.5, » 6.7, » 16.1.

Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung bei ungefähr 113—114°, bei höherer Temperatur zerfällt sie unter Ammoniak-Abspaltung und Dunkelfärbung.

Die Kupferverbindung des Propionitril-oxalesters ist ein brauner, sehr veränderlicher Niederschlag, den man am besten erhält, wenn man die Kaliumverbindung in der fünf- bis sechsfachen Menge Wassers löst und die zehnfache Menge einer 10-prozentigen Lösung von Kupfersulfat hinzufügt.

Der im Exsiccator vorsichtig getrocknete Körper ist das normale Kupfersalz.

0.2320 g Sbst.: 0.3790 g CO_2, 0.0850 g H_2O. — 0.5280 g Sbst.: 0.1165 g CuO.

$(C_7H_8O_3N)_2Cu$. Ber. C 45.2, H 4.3, Cu 17.2.
Gef. » 45.6, » 4.1, » 17.6.

Die Verbindung läßt sich nicht lange aufbewahren; sie wird nach einiger Zeit grün, und ein stechender Geruch, anscheinend nach Essigsäure und gleichzeitig Blausäure, tritt auf. Eine Spur von Säuredämpfen beschleunigt die Zersetzung, die deshalb auch rasch weiterschreitet, wenn sie einmal begonnen hat. Unter den Zersetzungsprodukten werden Oxalsäuremonoäthylester und oxalsaures Kupfer gefunden.

Propionitril-oxalsäure. Um auf dem Wege über den Imidoester eine Verseifung der Cyangruppe herbeizuführen, wurde der Propionitril-oxalester in absolutem Äther gelöst, etwas mehr als die molekulare Menge Alkohol zugegeben und ein kleiner Überschuß von Salzsäuregas eingeleitet. Nach einigem Stehen hatte sich nichts abgeschieden; es wurde nun kurz erwärmt und dann mit wenig Wasser geschüttelt. Die ätherische Schicht hinterließ beim Eindunsten eine gelbe Krystallmasse. Aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umkrystallisiert, bildet die Substanz gelbe, rosettenförmig gruppierte, mikroskopische Kryställchen vom Schmp. 207—208°.

0.1273 g Sbst.: 0.2215 g CO_2, 0.0490 g H_2O. — 0.1215 g Sbst.: 0.2105 g CO_2, 0.0450 g H_2O. — 0.1060 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 732 mm). — 0.1540 g Sbst.: 15.6 ccm N (17°, 726 mm).

$C_5H_5O_3N$. Ber. C 47.2, H 3.9, N 11.0,
Gef. » 47.5, 47.3, » 4.3, 4.1, » 11.3, 11.4.

Die Verbindung hat demnach die Zusammensetzung der freien Propionitril-oxalsäure[1]). In Wasser ist sie mit saurer Reaktion löslich. In Alkohol zeigt sie die rote Eisen-Reaktion wie der Ester, in Benzol ist sie fast unlöslich. Die Ausbeute nach diesem Verfahren betrug nur 20 % der Theorie.

Spaltungen des Propionitril-oxalesters.

1. Durch Kalilauge. Beim Kochen mit 20-prozentiger Kalilauge wird der Ester unter Ammoniak-Entwicklung in Oxalsäure, die beim Eindampfen als Kaliumsalz gewonnen wurde, und in Propionsäure gespalten, welch letztere sich durch ihr Silbersalz leicht identifizieren ließ. Diese Reaktion entspricht der »Säurespaltung« des Acetessigesters und des Oxalessigesters.

Wenn man die oben beschriebene Kaliumverbindung mit Wasser eindampft, erhält man an Stelle der Oxalsäure das äthyloxalsaure Kalium, $C_2H_5.O.CO.COOK$.

2. Durch verdünnte Säure. Beim Kochen des Esters mit etwa 25-prozentiger Schwefelsäure tritt vollständige Lösung ein. Nach dem Zusatz von Natriumacetat wurde essigsaures Phenylhydrazin hinzugefügt und so der charakteristische Niederschlag des Phenylhydrazons der Propionyl-ameisensäure[2]) in einer Ausbeute von 59 % der Theorie gefällt. Gelbliche Krystalle aus Benzol, Schmp. 151—152°.

0.1770 g Sbst.: 23.2 ccm N (23°, 730 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 14.6. Gef. N 14.5.

Diese Reaktion entspricht der »Ketonspaltung« des Acet- und Oxal-Essigesters.

3. Durch Erhitzen. Beim Erhitzen des freien Esters unter gewöhnlichem Luftdruck beginnt er sich während des Siedens zu zersetzen. Dabei wird Kohlenoxyd abgespalten, aber nie auch nur die Hälfte der berechneten Menge, ein großer Teil verkohlt. Die »Kohlen-

---

[1]) Die gelbe Farbe deutet möglicherweise eine andere Konstitution an. Es könnte ein Ringschluß eingetreten sein. Die Frage bedarf noch der Prüfung.

[2]) Früher wurden aus verdünntem Alkohol farblose Blättchen mit dem Schmp. 144—145° erhalten (W. Wislicenus und Arnold, Ann. d. Chem. **246**, 333 [1888]). Der obige Schmelzpunkt ist auch von Japp und Klingemann, Ann. d. Chem. **247**, 216 [1888], gefunden worden. Es liegt vielleicht ein Desmotropie-Fall vor, den wir zu untersuchen beabsichtigen.

oxydspaltung«[1]) des Oxalessigesters ist also beim Propionitril-oxalester nur in sehr unvollkommener Weise durchführbar.

Oxalpropionsäure-monoamid.

Propionitril-oxalester geht beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge auf 40° in Oxalpropionsäure-monoamid über:

$$\begin{array}{ccc} CH_3.CH & — & CO \\ | & & | \\ CO.NH_2 & & COOH. \end{array}$$

Besser gelingt diese Verseifung nach dem Verfahren von Radziszewski[2]).

10 g Kaliumverbindung des Esters wurden mit 200 g 3-prozentigen Wasserstoffsuperoxyds und etwas Kalilauge bei 40° einige Zeit geschüttelt. Die Mischung wurde immer schwach alkalisch gehalten. Unter lebhafter Sauerstoff-Entwicklung entstand eine gelbe Lösung. Da sich durch Ansäuern und Ausäthern nichts daraus isolieren ließ, wurde die Lösung mit einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin versetzt. In sehr guter Ausbeute fiel das Phenylhydrazon des Oxalpropionsäure-monoamids aus:

$$\begin{array}{ccc} CH_3.CH & — & C:N.NH.C_6H_5 \\ | & & | \\ CO.NH_2 & & COOH \end{array}$$

Es ist in Äther, Chloroform und den Kohlenwasserstoffen sehr schwer, in Alkohol und Wasser, namentlich beim Erhitzen, ziemlich leicht, in Eisessig und Aceton besonders leicht löslich. Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisieren sehr charakteristische, stark glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 171—172° aus.

0.1240 g Sbst.: 0.2530 g CO_2, 0.0654 g H_2O. — 0.1571 g Sbst.: 0.3215 g CO_2, 0.0790 g H_2O. — 0.1030 g Sbst.: 16.6 ccm N (18°, 734 mm). — 0.1665 g Sbst.: 27 ccm N (24°, 735 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N_3$. Ber. C 56.2, H 5.5, N 17.9.
Gef. » 55.7, 55.8, » 5.9, 5.6, » 18.3, 18.0.

Weder in Alkohol, noch in konzentrierter Schwefelsäure zeigt die Substanz eine Färbung mit Eisenchlorid; die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid einen gelben, mit Silbernitrat einen farblosen Niederschlag. Der letztere färbt sich aber bald dunkel, und es kann gelegentlich bis zur Bildung eines Silberspiegels kommen.

Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird Phenylhydrazin abgespalten; sonst aber ist die Verbindung ziemlich beständig, und man kann mit Phenylhydrazin und Essigsäure das Phenylhydrazon wieder erhalten, wenn man nicht zu lange mit Natronlauge kocht. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt eine Zersetzung ein, die sehr kompliziert verläuft. Unter den Zersetzungsprodukten fand sich z. B. Oxanilid.

---

[1]) Vergl. W. Wislicenus, diese Berichte **27**, 792, 1091 [1894]; **28**, 811 [1895]; **31**, 109 [1898].

[2]) Diese Berichte **18**, 355 [1885].

Anil-propionitril-oxalester (Cyan-(3)-anil-(2)-buttersäureester), $CH_3.CH(CN).C(:N.C_6H_5).COOC_2H_5$.

Diese Substanz entsteht fast glatt (87 % der Theorie), wenn man Propionitril-oxalester und Anilin in gleichmolekularen Mengen kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das halbfeste, gelbliche Reaktionsprodukt löst sich bis auf eine kleine Menge oxalsauren Anilins in Äther auf. Beim Abdunsten des Äthers krystallisieren gelblichweiße, flache, rhombenförmige Tafeln vom Schmp. 115—116° aus.

0.1981 g Sbst.: 0.4934 g CO_2, 0.1085 g H_2O. — 0.1711 g Sbst.: 18.7 ccm N (21.5°, 738 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 67.8, H 6.1, N 12.2.
Gef. » 67.9, » 6.1, » 12.1.

Erhitzt man den Propionitril-oxalester mit einem Überschuß von Anilin stundenlang auf dem Wasserbade, so vermehrt sich unter den Reaktionsprodukten der ätherunlösliche Teil. Dieser besteht aus oxalsaurem Anilin, von dem z. B. nach fünfstündigem Erhitzen durch Aufspaltung des Esters 45 % der theoretisch möglichen Menge entstanden waren. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in Aggregaten farbloser, spießiger Krystalle, die bei 161—162° unter Wasser-Austritt schmelzen.

0.1043 g Sbst.: 0.2333 g CO_2, 0.0551 g H_2O. — 0.1020 g Sbst.: 9.4 ccm N (22°, 741 mm).

$C_{14}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 60.9, H 5.8, N 10.1.
Gef. » 61.0, » 5.9, » 10.4.

Oxim des Propionitril-oxalesters (Cyan-(3)-oximido-(2)-buttersäureester), $CH_3.CH(CN).C(:N.OH).COOC_2H_5$.

Aus der Kaliumverbindung des Esters und salzsaurem Hydroxylamin wird diese Verbindung beim Einengen der wäßrigen Lösung in guter Ausbeute (ca. 60 %) in Form gelblicher Nadeln erhalten, die, aus Benzol umkrystallisiert, farblose Prismen bilden und bei 104—105° schmelzen. Sie sind in Alkohol, Wasser, Äther und Eisessig leicht löslich, in Petroläther fast unlöslich.

0.1857 g Sbst.: 0.3351 g CO_2, 0.1020 g H_2O. — 0.1155 g Sbst.: 17.2 ccm N (22°, 736 mm).

$C_7H_{10}O_3N_2$. Ber. C 49.4, H 5.9, N 16.5.
Gef. » 49.2, » 6.1, » 16.7.

Phenylhydrazon des Propionitril-oxalesters, $CH_3.CH(CN).C(:N_2H.C_6H_5).COOC_2H_3$.

Wenn man ein Gemisch molekularer Mengen von Propionitril-oxalester und Phenylhydrazin gelinde erwärmt, so entsteht unter Wasser-Austritt eine dickölige Masse, die sich beim Digerieren mit

etwas Äther in eine gelblichweiße Krystallmasse verwandelt. Dieses Phenylhydrazon wird aus verdünntem Alkohol in Form etwas gelblicher Krystalltäfelchen von rhombenförmigem Umriß erhalten. Schmp. 124—126°.

0.1206 g Sbst.: 0.2810 g CO_2, 0.0680 g H_2O. — 0.1471 g Sbst.: 22.6 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{13}H_{15}O_2N_3$. Ber. C 63.7, H 6.1, N 17.1.
Gef. » 63.6, » 6.3, » 17.3.

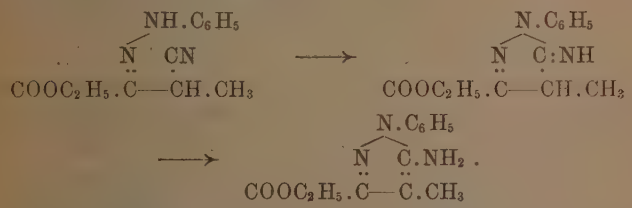
In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber, bald lebhaft rot werdender Farbe; durch einen Tropfen Eisenchloridlösung oder durch ein Körnchen Kaliumbichromat schlägt die Färbung in ein tiefes Rotviolett um.

Das Phenylhydrazon wird durch kochenden Eisessig nicht verändert, es erleidet aber beim Erhitzen über den Schmelzpunkt eine intramolekulare Umlagerung. Wenn man die Temperatur langsam bis auf etwa 200° steigen läßt, bemerkt man eine geringe, offenbar nebensächliche Ammoniak-Entwicklung. Die Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu einer glasigen Masse, die sich in siedendem Äther lösen läßt. Beim Abkühlen und Eindunsten erhält man fast farblose Krystallblättchen, die nun den Schmp. 109—111° zeigen und sich in konzentrierter Schwefelsäure, auch bei Zusatz von Eisenchlorid oder Kaliumbichromat ohne jede Färbung auflösen.

0.1900 g Sbst.: 0.4430 g CO_2, 0.1031 g H_2O. — 0.1241 g Sbst.: 0.2879 g CO_2, 0.0639 g H_2O. — 0.1655 g Sbst.: 24.5 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{13}H_{15}O_2N_3$. Ber. C 63.7, H 6.1, N 17.1.
Gef. » 63.6, 63.3. » 6.1, 6.7, » 16.8.

Eine solche Umlagerung in eine isomere Substanz könnte sich in nachstehender Weise vollziehen:



Ob die Substanz indessen ein Pyrazolderivat ist, soll erst durch weitere Untersuchungen erwiesen werden. Durch Natronlauge läßt sich die Verbindung zu einer bei 166—167° schmelzenden Säure verseifen.

Einwirkung von Hydrazinhydrat.

Wenn man Propionitril-oxalester in Alkohol mit Hydrazinhydrat zusammengibt, so wirken 2 Moleküle des letzteren ein. Unter anfänglicher Selbsterwärmung bildet sich ein krystallinisches Produkt, dessen

Menge man durch weiteres Erhitzen auf 60—70% der Theorie steigern kann. Es ist nach seiner Zusammensetzung als das Hydrazon-Hydrazid des Propionitril-oxalesters, $CH_3.CH(CN).C(:N_2H_2).CO.NH.NH_2$, aufzufassen. Die Substanz ist in Äther, Benzol, Chloroform sehr schwer, in Alkohol, Eisessig und Wasser ziemlich leicht löslich. Aus absolutem Alkohol krystallisieren farblose, prismatische Kryställchen, die bei 190—192° zu einer schaumigen Masse zusammensintern und bei etwas höherer Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

0.1570 g Sbst.: 0.2240 g CO_2, 0.0850 g H_2O. — 0.1770 g Sbst.: 0.2540 g CO_2, 0.0960 g H_2O. — 0.1390 g Sbst.: 53.7 ccm N (14°, 738 mm). — 0.1458 g Sbst.: 57.4 ccm N (18°, 733 mm).

$C_5H_9ON_5$. Ber. C 38.7, H 5.8, N 45.2.
Gef. » 38.9, 39.1, » 6.1, 6.1, » 44.6, 44.6.

Einwirkung von Brom.

Brom substituiert leicht ein Wasserstoffatom des Propionitril-oxalesters. Durch die freiwerdende Bromwasserstoffsäure veranlaßt, wird aber gleichzeitig Wasser so leicht aufgenommen, daß man in der Regel, wenn nicht der Zutritt von Feuchtigkeit absolut vermieden wird, eine Verbindung $C_7H_{10}O_4NBr$ erhält. Da sich die Cyangruppe als leicht verseifbar erwiesen hat, so ist es wahrscheinlich, daß der Verbindung die Formel eines Brom-propionamid-oxalesters zukommt.

$$\begin{array}{l} CH_3.CBr.CO.COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad CO.NH_2 \end{array}$$

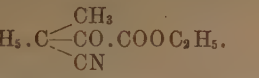
Die Bromierung des Propionitril-oxalesters ist in Chloroformlösung leicht ausführbar. Man erhält ein teilweise krystallisiertes Produkt, das an kochendes Benzol die aus Äther in langen, farblosen, dünnen Prismen vom Schmp. 134—135° krystallisierende Substanz abgibt.

0.1823 g Sbst.: 0.2245 g CO_2, 0.0687 g H_2O. — 0.1512 g Sbst.: 0.1852 g CO_2, 0.0560 g H_2O. — 0.1377 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 731 mm). — 0.1019 g 5.2 ccm N (19°, 733 mm). — 0.2282 Sbst.: 0.1727 g AgBr. — 0.2183 g Sbst.: 0.1620 g AgBr.

$C_7H_{10}O_4NBr$. Ber. C 33.3, H 4.0, N 5.6, Br 31.7.
Gef. » 33.6, 33.4, » 4.2, 4.1, » 5.9, 5.7, » 32.2, 31.6.

Mit Phenylhydrazin entsteht ein krystallisierendes Derivat. Dieses und ein bei der Darstellung in kleiner Menge erhaltenes Nebenprodukt vom Schmp. 199—200° wurden nicht näher untersucht.

β,β,β-Cyan-methyl-äthyl-brenztraubensäurester. Äthylester der Cyan-(3)-methyl-(3)-pentanon-(2)-säure-(1),



Die Kaliumverbindung des Propionitril-oxalesters setzt sich bei mehrtägigem Kochen der alkoholischen Lösung mit Jodäthyl um. Um das Stoßen der siedenden Flüssigkeit zu verringern, wurde von Zeit zu Zeit von dem ausgeschiedenen Jodkalium abfiltriert. Nach dem Verdünnen des erkalteten Gemisches mit Wasser wurde der äthylierte Ester ausgeäthert. So konnte ein braunes Öl erhalten werden, das durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. Es ist farblos und fast geruchlos und siedet unter 24 mm Druck bei 130°.

0.1990 g Sbst.: 0.4290 g CO_2, 0.1246 g H_2O. — 0.3035 g Sbst: 0.6525 g CO_2, 0.1890 g H_2O. — 0.2515 g Sbst.: 18.1 ccm N (21°, 735 mm).

$C_9H_{13}O_3N$. Ber. C 59.0, H 7.1, N 7.6.
Gef. » 58.8, 58.6, » 7.0, 7.0, » 8.0.

Der Ester reagiert mit Phenylhydrazin, zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Oxalsäure und Methyl-äthyl-essigsäure; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Cyangruppe unter Verseifung zu Kohlensäure abgespalten, und es entsteht die Methyl-äthyl-brenztraubensäure, deren Phenylhydrazon bereits Mebus[1]) in Form gelber Nädelchen vom Schmp. 130° (nach 8 Minuten langem Erhitzen) erhalten hat. Wir krystallisierten das Phenylhydrazon aus einem Gemenge von Benzol und Petroläther um und fanden den Schmelzpunkt der gelblichen Nädelchen zu 132—133°.

0.1302 g Sbst.: 15.0 ccm N (18°, 732 mm).

$C_{12}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 12.7. Gef. N 13.0.

Spaltung des Propionitril-oxalesters durch Diazobenzol.

Eine kalte Lösung von Diazoniumchlorid wurde in die Lösung der berechneten Menge von Kalium-Propionitril-oxalester, die mit Natriumacetat im Überschuß versetzt war, eingetragen. Es fiel ein eigelber Niederschlag aus, der sofort abfiltriert und rasch auf Ton und im Exsiccator getrocknet wurde. Aus Benzol krystallisieren schwach gelblich gefärbte, blättrige Kryställchen vom Schmp. 150—151°. Aus der Analyse ergibt sich, daß der Oxalsäurerest abgespalten und

[1]) Wiener Monatsh. **26**, 491 [1906].

das bereits von Favrel[1]) aus Methylcyanessigester und Diazobenzol dargestellte Phenylhydrazon des Acetylcyanids,

$$\begin{array}{l} CH_3.C.CN \\ \quad\quad\;\; \ddot{N}.NH.C_6H_5 \end{array},$$

entstanden war.

0.1010 g Sbst.: 0.2500 g CO_2, 0.0515 g H_2O. — 0.1621 g Sbst.: 0.4029 g CO_2, 0.0805 g H_2O. — 0.1030 g Sbst.: 23.9 ccm N (16°, 735 mm).

$C_9H_9N_3$. Ber. C 67.9, H 5.7, N 26.4.
Gef. » 67.5, 67.8, » 5.7, 5.6, » 26.5.

Einwirkung von *p*-Nitro-benzoylchlorid.

In guter Ausbeute kann ein *p*-Nitrobenzoylderivat des Propionitril-oxalesters gewonnen werden, wenn man die wäßrige Lösung der Kaliumverbindung mit einer ätherischen Lösung von *p*-Nitrobenzoylchlorid schüttelt. Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisiert das aus der Ätherschicht zurückbleibende Produkt in farblosen Blättchen, Schmp. 83—84°. Die Substanz ist in den organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther und Ligroin, leicht löslich.

0.1287 g Sbst.: 0.2615 g CO_2, 0.0463 g H_2O. — 0.1334 g Sbst.: 0.2691 g CO_2, 0.0460 g H_2O. — 0.1486 g Sbst.: 11.3 ccm N (17°, 734 mm). — 0.1370 g Sbst.: 11.2 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{14}H_{12}O_6N_2$. Ber. C 55.3, H 3.9, N 9.2.
Gef. » 55.4, 55.0, » 4.0, 3.9, » 8.7, 9.1.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird der Körper in *p*-Nitrobenzoesäure und Propionyl-ameisensäure gespalten. Beim Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak scheidet sich *p*-Nitrobenzamid aus. Diese leichte Abspaltbarkeit des Nitrobenzoyl-Restes beweist, daß ein *O*-Acylderivat,

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}C.COOC_2H_5 \\ \quad\quad\;\; \dot{C}N \quad \dot{O}.CO.C_6H_4.NO_2 \end{array},$$

vorliegt.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 194 [1902].

286. Wilhelm Wislicenus und Otto Penndorf: Kondensation von Oxalester mit *o*- und *p*-Xylylencyanid.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 9. Juni 1910.)

Im vorletzten Heft dieser »Berichte« veröffentlicht Hr. O. Hinsberg[1]) »Synthetische Versuche mit *o*-Xylylencyanid«, welche sich teilweise mit Versuchen decken, die wir i. J. 1906 unternommen haben[2]). Die Veröffentlichung war unterblieben, weil eine eingehendere Untersuchung geplant war.

Zur Darstellung der Xylylencyanide.

Die geringe Ausbeute an Cyaniden, die man häufig bei der Einwirkung von wäßrig-alkoholischer Cyankaliumlösung auf Bromide erhält, beruht auf Nebenreaktionen. Im Falle des *o*- und *p*-Xylylencyanids konnten als krystallisationsverhindernde Nebenprodukte beträchtliche Mengen der Xylylen-diäthyläther,

$$C_6H_4(CH_2.O.C_2H_5)_2,$$

nachgewiesen werden, die sich von den Cyaniden durch Wasserdampf-Destillation trennen ließen. Den *o*-Xylylen-diäthyläther erhielten wir als farbloses, angenehm riechendes Öl, das bei 246—248° siedete (738 mm Druck). Diese Eigenschaften stimmen zu den Angaben von Leser[3]) über diesen Körper. Die alkoholisch-wäßrige Cyankaliumlösung hat mithin wie die alkoholische Kalilauge gewirkt, welche Leser auf *o*-Xylylenbromid einwirken ließ.

Der *p*-Xylylen-diäthyläther entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man das *p*-Xylylenbromid mit der berechneten Menge einer alkoholischen Kaliumäthylatlösung kocht; als öliges Nebenprodukt dagegen neben dem krystallisierenden *p*-Xylylencyanid, wenn *p*-Xylylenbromid mit alkoholisch-wäßriger Cyankaliumlösung erhitzt wird; in letzterem Falle besonders reichlich, wenn die Lösung an Alkohol recht konzentriert ist. Mit Wasserdampf destilliert der Äther über und erscheint als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die unter einem Druck von 734 mm glatt bei 251—252° siedet.

0.1843 g Sbst.: 0.5001 g CO_2, 0.1508 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74.2, H 9.3.
Gef. » 74.0, » 9.2.

---

[1]) Diese Berichte **43**, 1360 [1910].
[2]) Vergl. die Dissertation von Penndorf, Tübingen 1906.
[3]) Diese Berichte **17**, 1825 [1884].

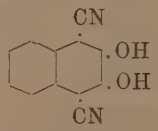
Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure geht der Äther in das bekannte *p*-Xylylenchlorid über, das aus Alkohol in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmp. 98—99° erhalten wurde.

0.2395 g Sbst.: 0.4813 g CO_2, 0.1022 g H_2O. — 0.2180 g Sbst.: 0.3549 g AgCl.

$C_8H_8Cl_2$. Ber. C 54.9, H 4.6, Cl 40.5.
Gef. » 54.8, » 4.8, » 40.3.

Die Bildung der Äther bei der Darstellung der Cyanide kann man vermeiden, wenn man die Einwirkung des Cyankaliums recht rasch verlaufen läßt, wie dies bei der Darstellung des *p*-Brombenzylcyanids[1]) geschehen ist. In einem besonderen Versuch ist festgestellt worden, daß man z. B. an *o*-Xylylencyanid eine Ausbeute von gegen 80% der Theorie erhalten kann, wenn man das a. a. O. angegebene Verfahren einhält.

Die Xylylencyanide wurden mit Oxalester unter dem Einfluß von trocknem Natriumäthylat kondensiert. Das Verfahren war das gleiche, wie es zur Darstellung des Oxalessigesters[2]) gedient hatte, nur wurde das Cyanid in Benzollösung, statt in Äther zu der ätherischen Oxalester-Natriumäthylat-Lösung hinzugegeben. Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische durch Schütteln mit Wasser und Ansäuern der wäßrigen Schicht, welche die gebildeten Natriumverbindungen enthielt, bietet nichts Neues. Aus dem *o*-Xylylencyanid wurde bei Gegenwart von 2 Mol. Natriumäthylat das nunmehr auch von Hinsberg dargestellte 2.3-Dioxy-1.4-dicyan-naphthalin,



in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Wendet man nur 1 Mol. Natriumäthylat an, so entsteht derselbe Körper in verminderter Menge. Aus einem Gemisch von 1 Teil Alkohol mit 2 Teilen Wasser oder auch aus Eisessig umkrystallisiert, erscheint er in Form fast farbloser Nadeln, die beim Erhitzen gelb werden und bei 278—279° schmelzen. Sie enthalten Krystallwasser, welches im Exsiccator langsam fortgeht.

0.4641 g Sbst.: 0.0362 g H_2O (auf 110—115° erhitzt).

$C_{12}H_6O_2N_2 + H_2O$. Ber. H_2O 7.9. Gef. H_2O 7.8.

---

[1]) W. Wislicenus und Elvert, diese Berichte **41**, 4121 [1908]; vergl. auch Moore und Thompson, Journ. Chem. Soc. **93**, 175 [1908].

[2]) Ann. d. Chem. **246**, 315 (2) [1888].

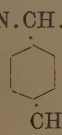
Nach Verlust des Krystallwassers lag der Schmelzpunkt bei 290—291°, wobei sich die Substanz unter Aufschäumen und Dunkelfärbung zersetzt.

0.1580 g Sbst.: 0.3970 g CO_2, 0.0414 g H_2O. — 0.2264 g Sbst.: 26.4 ccm N (14.7°, 738.5 mm).

$C_{12}H_6O_2N_2$. Ber. C 68.6, H 2.9, N 13.3.
Gef. » 68.5, » 2.9, » 13.3.

Das Dicyan-dioxy-naphthalin ist häufig von einer schokoladenbraunen Verunreinigung begleitet, von der es nur durch oft wiederholtes Umkrystallisieren befreit werden kann. Die Eisenchlorid-Reaktion ist sehr intensiv. Hinsberg beschreibt sie als blau, während wir sie früher als im auffallenden Lichte fast undurchsichtig schwarz, in dünnen Schichten aber rotviolett fanden. Es hat sich herausgestellt, daß die Farbnuance von dem Verhältnis der Dicyan-dioxy-naphthalin-Menge zur Menge des zugesetzten Eisenchlorids abhängt. Sehr wenig Eisenchlorid ruft rotviolette Färbung hervor, eine größere Menge ein tintiges Dunkelblau. Damit hängt es auch zusammen, daß die wäßrigen Lösungen meist Blaufärbung und nur mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung einen rotvioletten Ton geben, denn das Naphthalinderivat ist in kaltem Wasser ziemlich wenig löslich. Bei den leicht konzentrierter zu erhaltenden alkoholischen Lösungen gibt Eisenchlorid häufig zuerst nur rotviolette Färbung, die dann auf Zusatz von mehr Eisenchlorid blau wird oder aber, wenn von vornherein etwas mehr Eisenchlorid angewendet war, von selbst in blau umschlägt. Umgekehrt färbt sich die blaue Lösung auf Zusatz von mehr Dicyan-dioxy-naphthalin wieder rotviolett.

Das *p*-Xylylencyanid ist bei der Kondensation mit Oxalester natürlich nicht zu einem Ringschluß befähigt. Es entsteht der *p*-Xylylencyanid-monooxalester



Fügt man zu der trüben ätherischen Lösung, die man aus gleichmolekularen Mengen trocknem, grob gepulvertem Natriumäthylat und Oxalester mit viel Äther erhält, eine Benzollösung von 1 Mol. *p*-Xylylencyanid, so scheidet sich im Laufe von Stunden eine gelbe amorphe Natriumverbindung aus, die in Berührung mit Luft sich leicht dunkel färbt. Durch Schütteln mit Wasser geht sie in Lösung, durch Ansäuern unter Kühlung erhält man den freien Ester als flockigen Niederschlag.

Aus verdünntem Alkohol (1 Teil Alkohol auf 2 Teile Wasser) krystallisiert er in farblosen, glänzenden, flachblättrigen Nadeln vom Schmp. 135—136°.

0.1140 g Sbst.: 0.2748 g CO_2, 0.0501 g H_2O. — 0.1062 g Sbst.: 10.8 ccm N (24°, 736 mm).

$C_{14}H_{12}O_3N_2$. Ber. C 65.6, H 4.7, N 10.9.
Gef. » 65.7, » 4.9, » 11.1.

Der Ester gibt eine schwarzgrüne Eisenchlorid-Reaktion und eine braune Kupferverbindung. Mit 2 Mol.-Gew. Kali in alkoholischer Lösung gekocht, spaltet er sich in oxalsaures Kalium und *p*-Xylylencyanid. Kocht man ihn mit 25-prozentiger Schwefelsäure 10 Stunden am Rückflußkühler, so geht er unter Kohlensäure-Entwicklung langsam in Lösung. Beim Erkalten setzte sich ein gelblicher, flockiger Niederschlag ab, der in Eisessig, Benzol, Chloroform fast unlöslich ist. Er wurde zur Reinigung mit wenig heißem Wasser ausgewaschen und schmolz unter vorherigem Sintern bei 199—200°. Die Substanz ist frei von Stickstoff und jedenfalls die *p*-Phenylenessigsäure-brenztraubensäure, $COOH.CH_2.C_6H_4.CH_2.CO.COOH$.

0.2892 g Sbst.: 0.6345 g CO_2, 0.1168 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_5$. Ber. C 59.5, H 4.5.
Gef. » 59.8, » 4.5.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv dunkelgrün gefärbt.

Mit Benzoylchlorid und Pyridin gibt der *p*-Xylylencyanid-oxalester ein Benzoat, das aus wenig Alkohol in kleinen farblosen Prismen krystallisiert, die ohne Eisenchlorid-Reaktion sind und bei 99—101° schmelzen.

0.1811 g Sbst.: 0.4631 g CO_2, 0.0761 g H_2O. — 0.2765 g Sbst.: 19.2 ccm N (18°, 741.2 mm).

$C_{12}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 70.0, H 4.4, N 7.8.
Gef. » 69.7, » 4.7, » 7.8.

Löst man den Ester in viel heißem Alkohol, fügt die für 2 Moleküle berechnete Menge Wasser zu und leitet unter Eiskühlung trocknes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein, so färbt sich die Lösung gelb und scheidet neben etwas Salmiak eine kleine Menge eines gelben Pulvers ab, das nicht näher untersucht wurde. Nachdem die gelbe Lösung einige Stunden gestanden hatte und schließlich kurze Zeit erwärmt worden war, wurde durch viel Wasser das Hauptprodukt der Reaktion, ein krystallinischer gelber Niederschlag gefällt, der aus heißem Wasser in gelben Blättchen krystallisiert. Auch die eingedampfte Mutterlauge liefert noch etwas davon, sodaß die Ausbeute auf 75 % der theoretischen Menge gebracht werden kann. Die Sub-

stanz schmilzt bei 180—181° zu einer trüben Flüssigkeit. Die Eisenchlorid-Färbung ist ein schmutziges Grün.

0.2139 g Sbst.: 0.4791 g CO_2, 0.0910 g H_2O. — 0.2935 g Sbst.: 12.9 ccm N (14°, 736 mm).

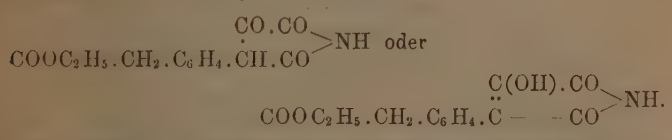
$C_{14}H_{13}O_5N$. Ber. C 61.1, H 4.7, N 5.1.
Gef. » 61.1, » 4.8, » 5.0.

Nach der Analyse ist die Substanz nach der Gleichung

$$C_{14}H_{12}O_3N_2 + 2H_2O = C_{14}H_{13}O_5N + NH_3$$

entstanden.

Der Vorgang ist indessen nicht so einfach. Die Substanz ist *p*-Phenylenessigsäure-oxalessigsäure-imid bezw. *p*-Phenylenessigsäure-hydroxy-maleinimid,



Die beiden Cyangruppen des Ausgangsmaterials sind verseift worden, die eine zur Carboxylgruppe, die sich dann verestert hat, die andere zur Carbonamidgruppe, die unter Austritt von Alkohol zu einem Ringschluß Veranlassung gegeben hat. Die Substanz ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aceton leicht löslich. Von Soda wird sie unter Kohlensäure-Entwicklung mit tiefgelber Farbe gelöst; aus sehr konzentrierten Lösungen scheidet sich ein lebhaft rotgefärbtes Natriumsalz ab, wie es auch durch alkoholisches Natron gewonnen werden kann.

Der Beweis für die oben angeführte Formel ließ sich durch analoge Behandlung des Phenyl-cyan-brenztraubensäureesters (I) mit Alkohol, 1 Mol. Wasser und Chlorwasserstoffgas führen. Genau in gleicher Weise waren gelbe Blättchen vom Schmp. 215—218° erhalten worden, deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung gab.

0.2384 g Sbst.: 0.5538 g CO_2, 0.0827 g H_2O. — 0.3184 g Sbst.: 21.8 ccm N (20.5°, 727.5 mm).

$C_{10}H_7O_3N$. Ber. C 63.5, H 3.7, N 7.4.
Gef. » 63.4, » 3.9, » 7.5.

Diese Substanz ist durch eine Untersuchung von Volhard und Henke[2]), die sie auf einem weniger einfachen Wege erhalten haben, schon bekannt und als »Phenyl-hydroxy-maleinimid« (II) be-

[1]) E. Erlenmeyer, Ann. d. Chem. **271**, 172 [1892].
[2]) Ann. d. Chem. **282**, 72 [1894].

zeichnet worden. Auch sie ist gleichfalls durch die Bildung eines leuchtend roten Natriumsalzes ausgezeichnet und in völlig analoger Reaktion wie die Substanz aus *p*-Xylylencyanid-oxalester entstanden:

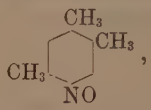
$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH.CN \\ \cdot \\ CO.COOC_2H_5 \\ \text{I.} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5.CH.CO \\ \cdot \\ CO.CO \end{array}\!\!>NH \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} C_6H_5.C.CO \\ \cdot\cdot \\ (OH)C.CO \\ \text{II.} \end{array}\!\!>NH$$

---

287. Eug. Bamberger: Über zwei polymere, starre Nitroso-pseudocumole.

(Eingegangen am 10. Juni 1910.)

Daß gewisse *C*-Nitrosoverbindungen farblose, feste und farbige, häufig flüssige Modifikationen bilden, und daß der optische Unterschied auf Polymerie beruht, ist bekannt; dagegen scheint es nicht bekannt zu sein, daß *C*-Nitrosokörper auch in zwei starren, in Bezug auf Farbe und Schmelzpunkt verschiedenen Formen auftreten können. Ein derartiger Fall liegt beim Nitroso-pseudocumol,



vor[1]). Es erscheint einerseits in blaugrünen Blättchen oder durchsichtigen Tafeln, andererseits in farblosen Nadeln.

Die empfehlenswerteste Methode zur Darstellung des Nitrosocumols besteht in der Oxydation von Pseudocumidin mit Sulfopersäure (Caros Reagens):

$$C_6H_2(\overset{1}{CH_3})(\overset{2}{CH_3})(\overset{4}{CH_3})(\overset{5}{NH_2}) \longrightarrow C_6H_2(\overset{1}{CH_3})(\overset{2}{CH_3})(\overset{4}{CH_3})(\overset{5}{NO}).$$

Nitroso-pseudocumol.

1700 ccm einer 9.92 g aktiven Sauerstoff enthaltenden, genau neutralisierten Caroschen Lösung werden nach Zusatz von 40 g (durch Dampf-Destillation und nachfolgende Krystallisation aus Petroläther) gereinigtem, fein pulverisiertem Pseudocumidin bei 0° bis + 5° turbiniert, und durch zeitweisen Zusatz von Sodalösung (im ganzen 200 ccm, enthaltend 26.5 g wasserfreies Natriumcarbonat) wird dafür gesorgt, daß die Neutralität möglichst erhalten bleibt. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald bräunlich und nimmt den stechenden Geruch der

---

[1]) Die Beobachtung wurde zufällig von Hrn. Dr. Blangey gemacht.

C-Nitrosoaryle an. Nach einer Stunde werden die braunen Flocken filtriert, mit Wasser gewaschen, mit ganz verdünnter, kalter Salzsäure zur Entfernung von Cumidin verrieben, abgesaugt, abermals mit Wasser gewaschen und mit Dampf destilliert. Das Nitrosocumol geht rasch in grünen Tröpfchen über, welche in der Vorlage zu ebenfalls grünen Krystallen erstarren. Ausbeute 16 g. Bei einem anderen Versuch 35 g[1]) aus 72 g Cumidin. Das Rohprodukt ist nahezu, nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol vollständig rein.

0.1129 g Sbst.: 10.4 ccm N (20.5°, 724 mm).

$C_9H_{11}NO$. Ber. N 9.4. Gef. N 9.95[2]).

Farbloses Nitrosocumol ist in kochendem Alkohol sehr leicht, in in kaltem ziemlich leicht löslich. Läßt man die tiefgrün gefärbte, heiße Lösung unter beständigem, kräftigem Reiben mit dem Glasstab erkalten, so schießen rein weiße, oft bukettartig gruppierte Nädelchen an; erfolgt die Abkühlung dagegen ohne mechanische Störung, so scheiden sich in der Regel bläulichgrüne, in der Farbe an Eisenvitriol erinnernde, intensiv atlasglänzende, oft briefkuvertartig geformte Blättchen aus, denen in der Mehrzahl der Fälle geringe Partien der farblosen Modifikation beigemischt sind. Die Abkühlungsgeschwindigkeit scheint ohne Einfluß.

Die grüne Form ist metastabil und daher nicht dauernd beständig; sie geht unter allen Umständen mehr oder minder rasch in die farblose über. Man kann sie auch in der Weise erhalten, daß man farbloses Nitrosocumol, dessen Darstellung nach obigem meist keine Schwierigkeiten darbietet, durch Erwärmen verflüssigt und die Schmelze rasch — z. B. durch Eintauchen in Eiswasser — abkühlt. Das Erstarrungsprodukt ist, wenn der Zufall günstig ist, durchgehends blaugrün und schmilzt bei 45—46° zu einer klaren, grünen Flüssigkeit; sehr häufig — sogar in der Mehrzahl der Fälle — enthält es jedoch weiße Partikeln der stabilen Modifikation und schmilzt alsdann bei der angegebenen Temperatur zu einem trüben Liquidum, das erst bei weiterem Erwärmen klar wird; beim Einfüllen der grünen Krystalle in das Schmelzpunktsröhrchen ist Reibung tunlichst zu vermeiden, da sonst weiße Substanz entsteht. Je größer die Zahl der weißen »Keime«, um so höher der Schmelzpunkt. Läßt man die durch Erwärmen der weißen Krystalle auf ihren Schmelzpunkt (65°) hergestellte grüne Schmelze langsam (in einem Bade flüssigen Paraffins) erkalten, so erstarrt sie in der Regel bei etwa 30°, bisweilen aber

[1]) Durch genauere Festlegung der günstigsten Versuchsbedingungen würde sich die Ausbeute wohl noch erhöhen lassen.

[2]) Das Plus im Stickstoffgehalt rührt wohl daher, daß ein mehrere Monate altes Präparat zur Analyse benutzt wurde.

erst nach einiger Zeit, z. B. einer halben Stunde, bei Zimmertemperatur. Es handelt sich dabei vermutlich um Überkaltungserscheinungen. Auch die auf solche Weise bereiteten, grünen Formen sind selten ganz frei von den weißen, da sie bei 45—46° nicht vollständig schmelzen; nur in zwei Fällen unter vielen verflüssigte sich die erstarrte grüne Krystallmasse bei nochmaligem Erwärmen restlos bei dieser Temperatur.

Erwärmt man das trübe, grüne Liquidum von 46° an allmählich weiter, so wird die Farbe heller, die Konsistenz im gleichen Maße fester, und schließlich ist es vollständig in weiße Krystalle umgewandelt; letztere zeigen den Schmelzpunkt der bimolekularen [1]) Form 62.5—65°. Erhält man die Temperatur der trüben, grünen Schmelze einige Zeit, z. B. 30 Minuten, etwa zwischen 46° und 50°, so wird sie auch unter diesen Umständen völlig farblos und fest und schmilzt bei fortgesetztem Erwärmen erst bei 62.5—65°. Dies Phänomen erfordert nicht immer die gleiche Zeit; bisweilen erstarrt und verblaßt die grüne Schmelze schon nach einigen Minuten, in einem Fall trat die Erscheinung sogar plötzlich ein.

Überläßt man die durch Schmelzen und Wiedererstarren erhaltenen grünen, von weißen Partikeln freien Krystalle sich selbst bei Zimmertemperatur, so werden sie erst innerhalb längerer Zeit, etwa in 6—7 oder noch mehr Tagen, weiß. Das Licht ist dabei ohne Einfluß. Zuerst zeigen sich weiße Pünktchen, dann gleichgefärbte Randpartien, schließlich hat die ganze Masse ihre grüne Farbe verloren. Des öfteren lag alsdann der Schmelzpunkt der nicht rein weißen, sondern schwach gelblichen Krystalle sogar über dem der farblosen Modifikation — vielleicht infolge partieller Oxydation zu Azoxycumol.

Alle diese Versuche wurden in Schmelzröhrchen ausgeführt. Obwohl meine Ausdrucksweise darüber keinen Zweifel läßt, sei ausdrücklich hervorgehoben, daß gewisse »Imponderabilien« bei den beschriebenen Erscheinungen eine Rolle spielen. Eine Zeitlang wurde aus der erkaltenden, alkoholischen Lösung auch bei ganz ungestörter Krystallisation regelmäßig die weiße Form erhalten; dann wurde die grüne durch Schmelzen und Wiedererstarrenlassen hergestellt.

Das blaugrüne Nitrosopseudocumol unterscheidet sich vom weißen — abgesehen vom Schmelzpunkt — ganz auffallend durch die erheblich größere Löslichkeit; so wird es beispielsweise schon von kaltem

---

[1]) Dieser Ausdruck ist etwas willkürlich, da im vorliegenden Fall keine Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt wurden; er stützt sich lediglich auf die mit Lösungen anderer *C*-Nitrosokörper vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen von Piloty (diese Berichte **31**, 456 [1898]), sowie Bamberger und Rising (diese Berichte **34**, 3877 [1901]).

Gasolin (Sdp. 30—100°) äußerst leicht (mit dunkelgrüner Farbe) aufgenommen, während die weißen Krystalle sich im gleichen Mittel nur spärlich mit blaßgrüner Farbe lösen, auch wenn sie stundenlang damit geschüttelt werden; erwärmt man die letzteren aber mit nur wenig Gasolin 1—2 Minuten in einem mit Kork verschlossenen Präparatengläschen (selbstredend sehr vorsichtig), so gehen sie mit tiefgrüner Farbe vollständig in Lösung, um beim Erkalten in reichlicher Menge in farblosen Nadeln wieder auszukrystallisieren. Erwärmen mit Gasolin bewirkt also ziemlich rasche Depolymerisation [1]).

Der Übergang der metastabilen in die stabile Form läßt sich sehr hübsch an der Gasolinlösung beobachten: nach 5—10 Minuten langem Stehen in dicht verschlossenem Kölbchen bei Zimmertemperatur ist die gesättigte, dunkelgrüne, klare Lösung in einen Brei weißer Nädelchen verwandelt; das Licht spielt dabei anscheinend keine Rolle. Läßt man die grüne Lösung auf einem Uhrglas verdunsten, so sieht man unter dem Mikroskop am Rand nur grüne Blättchen, gegen die Mitte zu ein Gemisch von grünen Blättchen und weißen Nadeln, in der Mitte fast nur letztere.

Interessant ist die beschleunigende Wirkung mechanischer und thermischer Kräfte. Drückt und verreibt man die grünen Blättchen [2]) etwa eine halbe Minute recht energisch auf porösem Ton, so verändern sie sich äußerlich gar nicht, brauchen aber alsdann nur 2—3 Stunden, bis sie völlig weiß geworden sind; ohne diesen Anstoß dauerte es in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle 6—7 Tage, bis das nämliche Präparat durchgehends verblaßt war. Der Versuch wurde wiederholt mit gleichem Erfolg ausgeführt.

Anwärmen des Tones auf 30—35° verkürzt den Assoziationsprozeß auf ungefähr 5 Minuten.

---

[1]) Nitrosobenzol löst sich bekanntlich in Petroläther nur spärlich und daher mit nur ganz schwach grüner Farbe auf. Schüttelt man es aber (2 g) in fein gepulvertem Zustand längere Zeit (25 Stunden) mit (20 g) Gasolin (Sdp. 30° bis über 100°), so löst es sich bis auf einen ganz geringen Rest (ca. 0.2 g) mit tiefgrüner Farbe auf (Temperatur des Zimmers etwa 23°). Die Dissoziation vollzieht sich also bei Verwendung von Petroläther nur langsam. Vermutlich lösen sich auch andere (strukturell einfache) *C*-Nitrosoverbindungen leicht in diesem Medium, wofern es gelingt, sie in monomolekulare Form zu bringen.

[2]) Es ist im Folgenden von den aus alkoholischer Lösung erhaltenen, durchgehends grünen Blättchen die Rede. Enthalten sie Partikel der weißen Modifikation, so wandeln sie sich beim Reiben oder Drücken oft schon in wenigen Augenblicken in diese um. Die im Text erwähnte mechanische Wirkung beruht vielleicht darauf, daß das verwendete Präparat (nicht erkennbare) Spuren der weißen Krystalle enthielt (?).

Erwärmt man die grünen Blättchen unzerdrückt in einem verkorkten Glühröhrchen auf 30—35°, so ist der größte Teil nach etwa einer Viertelstunde weiß; nach 2 Stunden ist die grüne Form vollständig in die weiße umgewandelt.

Bei allen diesen Operationen erhöht sich der Schmelzpunkt von 45° auf 62.5—65°.

Bringt man die Blättchen auf den Objektträger eines 35—40° warmen Mikroskops, so kann man sehr hübsch beobachten, wie jede grüne Krystalltafel unter sprungartigen Erscheinungen in ein Aggregat äußerst zahlreicher, weißer, kreuzweis durch einander gewachsener, undurchsichtiger Nädelchen zerfällt; nach etwa 20 Minuten ist die ganze Masse weiß.

Anderen, ebenfalls im starren Zustand grünen, aromatischen Nitrosokörpern, die mir gerade zur Verfügung standen, scheint die Fähigkeit zur Bildung einer zweiten, farblosen Modifikation abzugehen. Wenigstens gaben die beim Nitrosocumol benutzten Methoden beim *p*-Nitroso-phenetidin [1]), $C_6H_4(\overset{1}{N}O)(\overset{4}{O}C_2H_5)$ (das sich übrigens wie Nitroso-cumol schon in kaltem Petroläther leicht löst), beim Nitroso-dimethylbenzol [2]), $C_6H_3(\overset{1}{N}O)(\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{C}H_3)$ und beim *p*-Jod-nitroso-benzol [3]), $C_6H_4(\overset{1}{N}O)\overset{4}{J}$ stets die schon bekannten, grünen Formen. Letzteres sublimiert bei schwachem Erwärmen zwischen zwei Uhrgläsern in glitzernden, ganz feinen, fast farblosen Blättchen, die jedoch, wenn man sie zusammenscharrt oder unter der Lupe betrachtet, ihre hellgrüne Farbe deutlich erkennen lassen.

Nachschrift. Nach Fertigstellung des Manuskripts erfuhr ich zufällig, daß J. C. Cain [4]) ein grünes, unter Zersetzung schmelzendes *p*-Nitroso-acetanilid vom Schmp. 173° dargestellt hat, dessen alkoholische Lösung auf Zusatz von Wasser ein farbloses, unzersetzt schmelzendes Isomeres vom Schmp. 180—181° abscheidet. Nähere Angaben über die Beziehungen beider fehlen; Hr. Cain teilte mir privatim mit, daß »die grüne Form die stabile ist, denn die weiße färbt sich allmählich grün«. Diese Tatsache deckt sich nicht mit meinen am Nitrosocumol gemachten Beobachtungen.

---

[1]) A. Rising, diese Berichte **37**, 43 [1904].

[2]) Bamberger und Rising, Ann. d. Chem. **316**, 286.

[3]) Bamberger, diese Berichte **28**, 249 [1895].

[4]) Journ. Chem. Soc. **93**, 683 [1908]; Chem. Zentralbl. **1908**, I, 2027. Andere Nitrosoacetanilide hat Cain nur in einer (grünen) Form erhalten, l. c. **95**, 714 [1909].

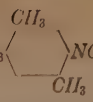
Hr. Cain hatte die Freundlichkeit, mir Proben seiner grünen und seiner farblosen Krystalle zu senden (G bezw. W). Ich fand den Schmelzpunkt des rein grünen Originalpräparats (G) bei 179.5—180.5° am Zinckeschen Thermometer (Vorbad 162°); Aufschäumen und einige Grade vor dem Schmelzen Kuppenbildung und Sintern; schon vorher Bräunung. Der Schmelzpunkt änderte sich weder beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, noch aus kochendem Wasser. Cains »farbloses« Originalpräparat W war graugrün und schmolz (im gleichen Bad mit G erhitzt) bei 183.5—184.5°, die Mischprobe bei 179.5—180.5°. Ich krystallisierte G aus Alkohol und fällte die Mutterlauge nach Cains Vorschrift mit Wasser; der hellgraugrüne Niederschlag F schmolz im gleichen Bad und unter gleichen Erscheinungen übereinstimmend mit G, nämlich bei 179.5—180.5°. Ferner krystallisierte ich das Originalpräparat W und ebenso F aus Wasser um; beide (W_1 und F_1) erschienen in graugrünen (W_1 etwas graustichigeren) Nädelchen; F_1 schmolz bei 180.5—181.5°, W_1 im gleichen Bad bei 183.5—184.5°.

Ich konnte also (auch wenn ich die alkoholische Mutterlauge vorsichtig mit Wasser anspritzte, so daß erst nach $^1/_2$—1 Minute Krystallisation eintrat) niemals eine andere als die grüne Modifikation vom Schmp. 179.5—180.5° (einmal 180.5—181.5°) erhalten; auch als ich nach einer privaten Vorschrift von Cain die grünen Nadeln mit zur Lösung unzureichenden Mengen Wasser kurze Zeit (etwa 10—12 Minuten) bis nahe zum Sieden erhitzte, krystallisierten sie aus der heiß filtrierten Lösung unverändert (Schmp. 179.5—180.5°) aus. Warum es mir nicht gelang, Cains Resultat zu reproduzieren, kann ich nicht sagen. Tatsache ist, daß Cains Originalpräparat W (aber auch nur dieses) vor und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser einige Grade höher schmolz als G.

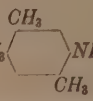
Im vorigen Jahre ist Cains *p*-Nitroso-acetanilid auf anderem Wege auch von Brand und Stohr erhalten worden; sie erwähnen nur eine Form (Schmp. 174°)[1]. Eine mir von Hrn. Brand gütigst übersandte Probe schmolz unter Aufschäumen genau wie die Cainsche G am Zincke-Thermometer bei 179.5—180.5; Versuche, diese in eine höher und unzersetzt schmelzende, farblose Form umzuwandeln, waren auch hier erfolglos.

Die direkte Reduktion des Nitrosopseudocumols zum Pseudocumylhydroxylamin begegnet Schwierigkeiten; es empfiehlt sich daher, den Umweg über das schon bekannte Nitropseudocumol einzuschlagen, das — obzwar mit unbefriedigender Ausbeute — leicht in Cumylhydroxylamin übergeführt werden kann.

[1]) Diese Berichte **42**, 2478 [1909]. Die Schmelzpunkts-Differenz zwischen der grünen Form von Brand-Stohr und Cain und dem von mir geprüften Präparat liegt wohl nur darin, daß ich ein Zincke-Thermometer benutzte und das Bad stark vorheizte.

Nitro-pseudocumol, CH_3  NO_2, *aus Nitroso-pseudocumol.*

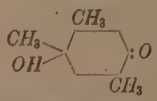
Nitrosocumol wird einige Zeit mit 43-prozentiger Salpetersäure (40° Bé und gleiches Volumen Wasser, D = 1.27) auf 60—70° — nicht höher, da sonst stürmische Reaktion eintritt — erwärmt und das Nitrocumol durch Dampf-Destillation gereinigt. Seine Eigenschaften sind die in der Literatur[1]) angegebenen.

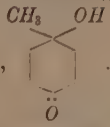
Pseudocumyl-hydroxylamin, CH_3  $NH.OH$.

Nitrocumol (10 g) wird in ähnlicher Weise wie *p*-Nitrotoluol[2]) reduziert. Die Ausbeute (nur 4 g der reinen Base) läßt sich ohne Zweifel erheblich verbessern. Zur Reinigung löse man in Äther und fälle teilweise mit Petroläther wieder aus.

Pseudocumyl-hydroxylamin krystallisiert in atlasglänzenden, flachen, farblosen Nadeln vom Schmp. 103.5—104.5° (Vorbad 83°) und zeigt die typischen Reaktionen der Arylhydroxylamine gegenüber Fehlings Reagens, Eisenchlorid, Diazoniumsalzen, Benzaldehyd usw.

Löslichkeit. Wasser: kalt sehr schwer, kochend viel leichter, beim Abkühlen weiße, seideglänzende Nadeln. — Alkohol: kochend leicht, kalt ziemlich schwer. — Petroläther: sehr schwer.

3, 4, 6-Trimethyl-chinol[3]), 

entsteht, wenn man Cumylhydroxylamin mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure (8 ccm konzentrierte Säure auf 100 ccm Wasser) überläßt; die schon nach kurzem Stehen ausfallenden Nebenprodukte sind rechtzeitig abzufiltrieren. Es bildet sich viel langsamer als z. B. Toluchinol,  . Ich begnügte mich mit der Feststellung, daß es mit einem auf anderem Wege[4]) dargestellten Präparat vom Schmp. 116—116.5° identisch ist.

[1]) Schaper, Ztschr. f. Chem. **1867**, 12.
[2]) Ann. d. Chem. **316**, 281.
[3]) Nomenklatur: Diese Berichte **33**, 3624 [1900].
[4]) Diese Berichte **36**, 1627, 2038 [1903].

Besonders hervorzuheben ist, daß alle im Vorhergehenden durch Kleindruck gekennzeichneten Substanzen, da sie kein besonderes Interesse darboten, nur flüchtig bearbeitet worden sind.

Den HHrn. Dr. Baudisch und besonders Dr. Blangey spreche ich für ihre Unterstützung wärmsten Dank aus.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium d. Eidgenöss. Polytechnikums.

---

288. Frédéric Reverdin: Über ein Trinitro-*p*-anisidin.

(Eingegangen am 6. Juni 1910.)

Das Trinitro-*p*-anisidin wurde zum ersten Mal in einer Arbeit erwähnt, die gemeinsam mit A. de Luc ausgeführt wurde und von der Nitrierung einiger *p*-Aminophenol-Derivate[1]) handelt. Die Untersuchung der sehr interessanten Verbindungen, die es liefert, ist noch nicht beendet und wird der Gegenstand einer späteren Publikation sein. In dieser Abhandlung werde ich mich darauf beschränken, die Darstellung des Trinitro-*p*-anisidins zu beschreiben und, um es besser zu charakterisieren, seine Eigenschaften und diejenigen einiger Derivate angeben.

Die in Frage stehende Base wurde durch schwefelsaure Verseifung eines Derivats erhalten, das sich in kleiner Menge bei der Nitrierung des Monobenzoyl-*p*-anisidins in Essigsäureanhydrid mit HNO_3, D = 1.52, bildete. Die Ausbeute war aber sehr klein, und die Analyse des Produkts ließ zu wünschen übrig. Wir haben es seitdem unter besseren Bedingungen hergestellt, und eine neue Analyse hat unsere Vermutung darüber bestätigt.

Darstellung (unter Mitarbeiterschaft von A. de Luc). Nitriert man Benzoyl-*p*-anisidin mit HNO_3, D = 1.4, unter Erhitzen im Wasserbad bei 70—80°, so erhält man ein Dinitroderivat vom Schmp. 185°, das der Formel

$$C_6H_2(OCH_3)^1(NO_2)_2{}^{2.3}(NH.C_7H_5O)^4 \quad \text{(loc. cit.)}$$

entspricht. Diese Verbindung liefert durch nachfolgende Nitrierung die Substanz, welche durch schwefelsaure Verseifung das Trinitro-*p*-anisidin ergibt, das der Gegenstand dieser vorläufigen Untersuchung war.

Man brachte 5 g obenstehender Verbindung in Lösung, indem man sie nach und nach in 50 ccm HNO_3, D = 1.52, bei 5—10° eintrug; dann wurde im Wasserbad bis gegen 60° erhitzt und diese Temperatur während ungefähr 5 Minuten beibehalten.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 1528 [1909].

Hierauf wurde in Eiswasser gegossen, filtriert, gewaschen und während einiger Stunden mit einer verdünnten Sodalösung kalt digeriert, um eine kleine Menge einer löslichen Substanz (Nitrobenzoesäure) zu entfernen, die sich zweifellos durch Verseifung und nachfolgende Nitrierung gebildet hatte. Der unlösliche Teil wurde aus Eisessig oder Aceton und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

Die erhaltene Verbindung stellt feine, verfilzte Nadeln dar, die in reinem Zustand durchaus weiß sind. Bei 242° sintern sie zusammen, um bei 247° ganz zu schmelzen. Der Körper ist löslich in heißer Essigsäure, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Ligroin. Es ist schwierig, ihn ganz zu reinigen; am besten kommt man durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol zum Ziel. Ferner bildet sich bei dieser Nitrierung gleichzeitig ein Produkt vom Schmp. 259°, auf welches wir im weiteren zurückkommen werden.

Die Verbindung vom Schmp. 247° ist, wie aus ihrer Analyse und der Konstitutionsbestimmung des Trinitro-*p*-anisidins, das sie liefert, hervorgeht, ein Trinitro-*m*-nitro-benzoyl-*p*-anisidin von der Formel:

$$C_6H(OCH_3)^1(NO_2)_3^{2.3.6}(NH.C_7H_4O.NO_2)^4.$$

0.1168 g Sbst.: 19 ccm N (23°, 714 mm).

$C_{14}H_9O_{10}N_5$. Ber. N 17.20. Gef. N 17.63.

Löst man 1 Teil dieses Derivats in 3 Volumteilen konzentrierter Schwefelsäure bei Wasserbad-Temperatur und gießt in Eiswasser aus, nachdem man die Lösung etwa eine halbe Stunde in der Wärme beließ, so erhält man einen leuchtend roten Niederschlag, der aus rohem Trinitro-*p*-anisidin besteht. Man erhält es in reinem Zustand durch Aufkochen mit Wasser, in dem es sich löst, oder mit Aceton in der Kälte.

Eigenschaften: Das Trinitro-*p*-anisidin schmilzt bei 127—128°; es krystallisiert aus Wasser in rotbraunen Nadeln mit grünem Metallreflex, ist leicht löslich in kaltem Aceton und Nitrobenzol, löslich in Benzol und Äther. Aus konzentriert-schwefelsaurer Lösung wird es durch Wasser als Base ausgefällt.

0.0478 g Sbst.: 9.8 ccm N (25°, 713 mm).

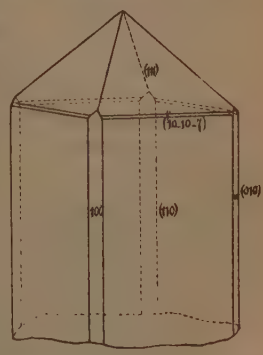
$C_7H_6O_7N_4$. Ber. N 21.70. Gef. N 22.04.

Beim Verarbeiten von etwa 20 g des Nitroanisidins erhielt ich durch langsames Verdunsten seiner Lösung in Aceton sehr schöne rotbraune Krystalle, deren krystallographische Masse Hr. Sabot, Assistent von Prof. L. Duparc, bestimmt hat. Sein Bericht darüber lautet:

»Das Trinitro-*p*-anisidin stellt kleine rotbraune Krystalle von 2—5 mm Länge dar, die zu Bündeln gruppiert sind. Die Flächen zeigen grünlichen Reflex und sind oft gestreift und geätzt. Die Kanten sind leicht abgerundet,

welcher Umstand uns bei der Winkelmessung einiger der kleinen Rhombenflächen ziemliche Schwierigkeiten verursacht hat.

Orthorhombisches System: a : b : c = 0.738287 : 1 : 0.812027. Die Prismenflächen (110) sind sehr gut entwickelt, wie auch die Pyramide (111). Die Pinakoide (100) (010) und die Pyramide (10-10-7) sind sehr kleine Flächen, welche die Kanten abstumpfen. Die Messungen wurden an zwei Krystallen ausgeführt. Untenstehende Zahlen sind das Mittel von 24 Bestimmungen.



Winkel	Beobachtet	Berechnet
(111) $(\bar{1}\bar{1}1)$	107° 38′*	—
(111) $(\bar{1}11)$	80° 59′*—1	—
(110) $(1\bar{1}0)$	72° 53′	72° 52′ 35″
(111) $(\bar{1}11)$	57° 18′	57° 17′ 32″
(10-10-7) (111)	9° 11′	9° 4′ 15″«.

Derivate. — Acetyl-trinitro-*p*-anisidin. — Hergestellt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart einer sehr kleinen Menge konzentrierter Schwefelsäure, stellt es schöne weiße Nadeln vom Schmp. 242° dar. Es krystallisiert aus verdünnter Essigsäure oder verdünntem Aceton, ist etwas löslich in kochendem Wasser, unlöslich oder sehr wenig löslich in Benzol und Äther.

0.1109 g Sbst.: 18.3 ccm N (18°, 715 mm).

$C_9H_8O_8N_4$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.22.

Eine der Nitrogruppen dieses Trinitro-*p*-anisidins ist sehr beweglich; man erhält diazotierbare Körper, in welchen eine Nitrogruppe durch die bezüglichen Reste substituiert ist, wenn man auf dasselbe verschiedene Basen einwirken läßt.

Anilin-Derivat. — Es bildet sich, wenn man das Trinitro-*p*-anisidin in überschüssigem Anilin löst und auf dem Wasserbad erwärmt. Man gießt in Wasser, entfernt das Anilin durch Salzsäure und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Braune glänzende Nadeln mit grünem Metallreflex, leicht löslich in Essigsäure, Äther und Benzol in der Kälte. Schmp. 148°.

0.1080 g Sbst.: 18.3 ccm N (17.5°, 712 mm).

$C_{13}H_{12}O_5N_4$. Ber. N 18.42. Gef. N 18.66.

Außerdem wurde aus dem Reaktionsprodukt eine kleine Menge einer Substanz gewonnen, die in verfilzten Nadeln krystallisiert, unscharf gegen 230° schmilzt und die vielleicht ein entsprechendes Diphenylamin darstellt.

p-Toluidin-Derivat. — Kleine prismatische, braune Krystalle mit grünem Metallreflex. Krystallisiert aus Alkohol und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die früher genannte Verbindung. Schmp. 139°.

0.1180 g Sbst.: 19.2 ccm N (17°, 713 mm).

$C_{14}H_{14}O_5N_4$. Ber. N 17.61. Gef. N 17.97.

Mono-methylamin-Derivat. — Schöne violette Nadeln, krystallisiert gut aus Alkohol; kalt löslich in Essigsäure und Benzol, wenig in Äther. Schmp. 199—200°. Dieses Produkt wurde erhalten durch Erwärmen im Wasserbad der alkoholischen Lösung des Trinitro-*p*-anisidins, die in leichtem Überschuß mit 33-prozentiger Monomethylaminlösung versetzt war.

0.1264 g Sbst.: 26.8 ccm N (18.5°, 716 mm).

$C_8H_{10}O_5N_4$. Ber. N 23.14. Gef. N 23.40.

Alle diese Körper entsprechen der allgemeinen Formel:

$$C_6H(OCH_3)(NO_2)_2(NH.R)(NH_2),$$

in welcher R.NH den Rest der angewandten Basen bedeutet.

Läßt man endlich in alkoholischer Lösung auf das Trinitro-*p*-anisidin bei Wasserbad-Temperatur essigsaures Natrium einwirken, so bildet sich bald ein rotbrauner Niederschlag, der aus dem Natriumsalz eines Derivats besteht, in welchem eine Nitrogruppe durch ein Hydroxyl ersetzt worden ist. Dieses in Wasser leicht lösliche Salz liefert auf Salzsäure-Zusatz schöne braune Nadeln mit grünem Metallreflex, die in heißem Alkohol löslich sind. Daraus krystallisiert die in Rede stehende Verbindung sehr gut. Sie ist löslich in kaltem Benzol und in Essigsäure, weniger gut in Äther. Schmp. 161°.

Mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure behandelt, gibt sie ein Derivat, das aus heißem Wasser in kleinen weißen Nadeln vom Schmp. 193—194° krystallisiert und nicht mehr diazotierbar ist. Das oben genannte Hydroxylderivat ist ein Dinitro-hydroxy-*p*-anisidin der Formel

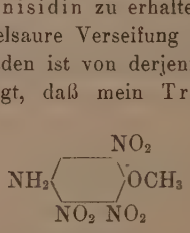
$$C_6H(OCH_3)(NO_2)_2(OH)(NH_2).$$

Ich beabsichtige festzustellen, welches die so leicht bewegliche Nitrogruppe ist. Aus Analogie mit bekannten Tatsachen ist es wahrscheinlich, daß es diejenige Nitrogruppe ist, welche sich in Orthostellung zum Amid befindet.

Konstitution. Meldola und Kuntzen[1]) gelang es kürzlich, durch Methylierung des Silbersalzes vom Acetyl-trinitro-*p*-aminophenol der Formel:

$$C_6H(OH)^1(NO_2)_3{}^{2.3.5}(NH.C_2H_3O)^4$$

ein Acetyl-trinitro-*p*-anisidin zu erhalten, das bei 194° schmilzt. Dies liefert durch schwefelsaure Verseifung eine Base vom Schmp. 138—139°, welche verschieden ist von derjenigen, die ich selbst hergestellt habe. Daraus folgt, daß mein Trinitro-*p*-anisidin der Konstitutionsformel



entspricht, einer Formel, die verschieden ist von derjenigen, welche ich in meinen vorangehenden Publikationen (loc. cit.) als die wahr-

[1]) Journ. Chem. Soc. **97**, 444 [1910].

scheinlichste angegeben habe, bevor die Sache eingehender untersucht war.

Man erhält aus den Mutterlaugen der schwefelsauren Verseifung durch Konzentration *m*-Nitro-benzoesäure, was die am Anfang angegebene Formel für das Trinitro-nitrobenzoyl-*p*-anisidin rechtfertigt.

Was den Körper anbetrifft, der durch eine Nebenreaktion bei der Nitrierung des Benzoyl-*p*-anisidins sich bildet und bei 259° schmilzt, so krystallisiert er gut in blaßgelben seidigen Nadeln aus Nitrobenzol, in welchem er, wie auch in Essigsäureanhydrid, löslicher ist als das Derivat vom Schmp. 247°. Ich erhielt ihn auch in schönen prismatischen, schwefelgelben Nadeln, wenn ich ihn aus Aceton krystallisieren ließ, in welchem er übrigens wenig löslich ist. Er ist unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Er unterscheidet sich von der bei 247° schmelzenden Substanz durch seine Färbung, seinen geringeren Stickstoffgehalt und auch dadurch, daß er in keiner Weise von Schwefelsäure im Wasserbad angegriffen wird. Seine Analyse ergab folgende Resultate:

0.1130 g Sbst.: 0.1937 g CO_2, 0.0254 g H_2O. — 0.1246 g Sbst.: 18.1 ccm N (14°, 705 mm).

$C_{14}H_{10}O_8N_4$. Ber. C 46.61, H 2.49, N 15.51.
Gef. » 46.75, » 2.76, » 15.47.

Diese Zahlen nähern sich ziemlich denjenigen, welche von der Formel für ein Trinitro-benzoyl-anisidin oder ein Dinitro-nitrobenzoyl-anisidin verlangt würden.

Wir behalten uns die nähere Untersuchung dieser neuen Verbindung vor, sowie auch die Darstellung anderer Derivate des neuen Trinitro-*p*-anisidins.

Genf. Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

---

289. O. Billeter: Über die Autoxydation der Dialkylthiocarbaminsäure-ester.

(Eingeg. am 6. Juni 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Eine kürzlich erschienene Mitteilung von Marcel Delépine an die Académie des sciences, die den in der Überschrift genannten Gegenstand behandelt[1]), veranlaßt mich, über eine schon vor Jahren unternommene Untersuchung zu berichten, auf die ich früher hingewiesen hatte[2]), deren Veröffentlichung an leicht zugänglicher Stelle

[1]) Compt. rend. **150**, 876. [2]) Diese Berichte **37**, 4325 [1904].

aber bisher unterblieben war wegen wiederholter Unterbrechung der Arbeit.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über persubstituierte Dithiobiurete war eine Substanz isoliert worden, die meine Aufmerksamkeit erregt hatte durch die Eigenschaft, in den kleinsten Mengen an der Luft zu rauchen unter Verbreitung eines eigentümlichen Geruchs; sie entpuppte sich als Dimethyl-xanthogenamid, $CS(OC_2H_5).N(CH_3)_2$, entstanden durch Einwirkung von Dimethylthiocarbaminchlorid auf im Chloroform des Handels enthaltenen Alkohol. Die Erscheinung wurde, experimentell im wesentlichen durch Hrn. H. Berthoud[1]), weiter verfolgt und hat seither zu den im Folgenden resumierten Ergebnissen geführt.

Dimethylxanthogenamid, $CS(OC_2H_5).N(CH_3)_2$, und auch seine nächsten Homologen, rauchen in Berührung mit Luftsauerstoff mehr oder weniger stark unter Verbreitung eines eigentümlichen Geruchs, der an den bei der Autoxydation des Phosphors auftretenden erinnert. In geschlossenen Gefäßen und bei Ausschluß alkalisch reagierender Stoffe hört die Erscheinung sehr bald auf; umgekehrt erreicht ihre Intensität den höchsten Grad, wenn mit reinem Sauerstoff von Atmosphärendruck in Gegenwart von Hydroxylionen (Magnesia, Kalk, Natron, Soda) operiert wird. Mit Ammoniak tritt sie nur vorübergehend auf. Bei höherem Druck — es wurde bei 5—10 Atmosphären operiert — ist die Einwirkung fast gleich Null.

Phosphorescenz konnte ich früher, trotz wiederholter Bemühungen, nicht beobachten, offenbar aus mangelhafter Empfindlichkeit. Ich habe sie nachträglich ebenfalls konstatiert. Es ließen sich weder Wasserstoffsuperoxyd noch Ozon nachweisen.

Unter günstigen Bedingungen schreitet der Prozeß bis zum vollständigen Verbrauch der angewandten Substanz fort. Wenn in geschlossenen Behältern operiert wird, hört jedoch die Erscheinung aus noch unbekannten Ursachen stets auf vor dem völligen Verschwinden des autoxydablen Stoffes, um wieder zu beginnen, wenn geöffnet und mit der freien Luft oder frischem Sauerstoff in Berührung gebracht wird. Dimethylxanthogenamid konnte, in abgeschlossenem Raume, höchstens zu ca. 95 %, Dimethylthiocarbaminsäurepropylester nur zu 31.7 (kalt) bis 49 % (warm) verbraucht werden.

Die in einigen Versuchen gemessene Geschwindigkeit der Sauerstoff-Absorption bleibt, bei konstantem Sauerstoff-Druck und gleichmäßigem Schütteln, ebenfalls konstant bis gegen das Ende der Operation, wo sie plötzlich abnimmt, um bald einem neuen, anscheinend

[1]) H. Berthoud, Thèse 1905, Neuchâtel.

ebenfalls konstanten, etwa 100-mal schwächeren Tempo Platz zu machen.

Die Autoxydation von Dimethylxanthogenamid spielt sich in der Hauptsache nach dem durch folgende Gleichung wiedergegebenen Schema ab:

$$CS(OC_2H_5).N(CH_3)_2 + O_2 \longrightarrow CO(OC_2H_5).N(CH_3)_2 + SO,$$

d. h. unter Einwirkung von 1 Mol. Sauerstoff wird der Schwefel von 1 Mol. Dimethylxanthogenamid glatt durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt; daneben entsteht wesentlich Thiosulfat, das sich hiernach als Salz des dem hypothetischen Schwefelmonoxyd entsprechenden Hydrats darstellt.

Urethan und Schwefelmonoxyd sind zweifellos als Zerfallsprodukte eines labilen Superoxyds aufzufassen, das, der Regel gemäß, durch Anlagerung von 1 Mol. Sauerstoff an das Thiourethan zunächst gebildet wird, Das Superoxyd zu fassen, gelang nicht.

Es wird indes stets mehr als 1 Mol. Sauerstoff aufgenommen; im günstigsten Fall, d. h. bei sehr energischem Schütteln, konnte der Mehrverbrauch auf etwas mehr als $^1/_2$ Atom Sauerstoff pro 1 Mol. autoxydierten Thiurethans herabgedrückt werden. Der Überschuß dient ausschließlich der Bildung höherer Oxydationsstufen des Schwefels; qualitativ fanden sich als solche nur Sulfat und Sulfit vor. Dieser Teil des Gesamtvorganges beansprucht ebenfalls theoretisches Interesse. Das Studium desselben bedarf indessen der Ergänzung, es ist eben erst wieder aufgenommen worden. Ich beschränke mich deshalb hier auf eine unter allem Vorbehalt gemachte Wiedergabe der früher gewonnenen Ergebnisse.

Die zweifellos durch Oxydation von nascierendem Monoxyd entstandene Schwefeldioxyd-Stufe findet sich zum größten Teil nicht als Sulfit vor, sondern in Gestalt einer Säure von der Formel $S_3O_5H_2$, die als ein gemischtes Anhydrid der Thioschwefelsäure und der schwefligen Säure aufgefaßt werden kann, und deren Natriumsalz in Krystallen von der Zusammensetzung $S_3O_5Na_2, 10H_2O$ isoliert wurde. Jodlösung oxydiert das Salz zu Trithionat; Kaliumbisulfid führt es in Thiosulfat über, gemäß den Gleichungen:

$$S_3O_5Na_2 + OH_2 + 2J \longrightarrow S_3O_6Na_2 + 2JH,$$
$$S_3O_5Na_2 + ONa_2 + S_2K_2 \longrightarrow 2S_2O_3Na_2 + SK_2.$$

Die Versuche wurden gewöhnlich wie folgt angestellt:

Die in einem dünnwandigen, zugeschmolzenen Gläschen abgewogene Substanz wurde mit 2 Mol. Soda in 20-prozentiger Lösung (auf krystallisiertes Salz berechnet) in eine an den Schüttelapparat befestigte Flasche gebracht; die Flasche kommunizierte mit einem

Meßzylinder, den andrerseits ein Heber mit einem großen Wasserreservoir verband. Nachdem Flasche und Zylinder mit Sauerstoff gefüllt waren, wurde der Schüttelapparat in Bewegung gesetzt; das Gläschen zerbrach und dichter Rauch kündete den Beginn der Autoxydation an. Nach Beendigung des Versuches, der im Mittel, unter gewöhnlichen Bedingungen, 50 Minuten pro 1 g Substanz beanspruchte, wurde mit Chloroform ausgeschüttelt; aus der getrockneten Lösung konnte das gebildete Urethan leicht durch fraktionierte Destillation isoliert werden.

Die Verarbeitung der wäßrigen Lösung wird später besprochen werden.

Die nachstehend beschriebenen Thiurethane wurden dargestellt sowohl nach der von Billeter und Strohl[1]) auf aromatische Repräsentanten angewandten Methode, aus Dialkylthiocarbaminchlorid und Natriumalkoholat, als auch durch Umsetzung von Xanthogensäureester mit Dialkylamin. Letztere Methode ist die vorteilhaftere.

Methyl-*N*-dimethyl-thiocarbamat, $CS(OCH_3).N(CH_3)_2$. Farblose Flüssigkeit: D_4^{15}. 1.0773. Siedepunkt bei 10 mm 68.2°. Schmp. 3.2°.

Ber. S 26.85. Gef. S 26.79, 26.82.

Äthylester (Dimethyl-xanthogenamid), $CS(OC_2H_5).N(CH_3)_2$. Farblose Flüssigkeit; D_4^{15}. 1.0343. Siedepunkt bei 10 mm 82.6°. Schmp. 14.3°.

Ber. S 24.07. Gef. S 23.95, 24.05.

Die vollständige Analyse des in der oben zitierten Abhandlung als Nebenprodukt erwähnten Körpers hatte ergeben:

Ber. C 45.06, H 8.32, S 24.07, N 10.54.
Gef. » 44.50, 44.70, » 8.40, 8.56, » 23.64, 23.60, » 10.39, 10.37.

Propylester, $CS(OC_3H_7).N(CH_3)_2$. Farblose Flüssigkeit; D_4^{15}. 1.0160. Siedepunkt bei 12 mm 96.5—97.5°. Erstarrte nicht bei —20°.

Ber. S 21.78. Gef. S 21.95, 21.98.

Isobutylester, $CS(OC_4H_9).N(CH_3)_2$. Weiße, undurchsichtige Krystalle. Schmp. 28.8°.

Ber. S 19.85. Gef. S 19.64, 19.69.

Isoamylester, $CS(OC_5H_{11}).N(CH_3)_2$. Farblose Flüssigkeit; D_4^{15}. 0.9688. Siedepunkt bei 10 mm 119—119.5°.

Ber. S 18.23. Gef. S 18.18, 18.35.

Methyl-*N*-diäthyl-thiocarbamat, $CS(OCH_3).N(C_2H_5)_2$. Farblose Flüssigkeit. D_4^{15}. 1.0078. Siedepunkt bei 10 mm 105.2—105.6°.

Ber. S 21.78. Gef. S 21.68, 21.60.

Bei den ersten, sehr stark rauchenden Verbindungen dieser Art überwiegt der durch die Autoxydationserscheinung bedingte eigentümliche

[1]) Diese Berichte **21**, 1011 [1888].

Geruch. Die übrigen, die um so schwächer reagieren, je größer das Molekulargewicht ist, riechen angenehm ätherisch.

Unter den oben beschriebenen Bedingungen, die sich für die Autoxydation der Dialkylxanthogenamide als die vorteilhaftesten erwiesen hatten, wurden noch eine Anzahl anderer Thiocarbonylverbindungen auf ihre Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbieren, geprüft. Es konnte jedoch in keinem Fall eine nachweisbare Absorption beobachtet werden. Untersucht wurden:

$$CS(OC_2H_5).N(C_2H_5).C_6H_5,\ CS(OC_2H_5).NH_2,\ CS(OC_2H_5)_2,$$
$$CS[N(CH_3)_2]_2.$$

Tetramethyl-thioharnstoff, dargestellt aus Thiophosgen und Dimethylamin, bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in Äther wenig lösliche Krystalle vom Schmp. 73.8°.

Unter den genannten Substanzen wird von Hrn. Delépine nur Diäthylthiocarbonat als sehr schwach rauchend und phosphoreszierend beschrieben.

Neuchâtel, Chem. Laboratorium der Universität.

---

290. K. Langheld: Über Metaphosphorsäure-äthylester und dessen Anwendung in der organischen Chemie.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. Juni 1910.)

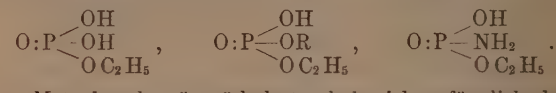
Die Auffindung eines Phosphorsäureesters der Cholsäure in der Rindergalle[1]) veranlaßte mich, Versuche zu seiner synthetischen Darstellung anzustellen. Da sich die bekannten Methoden[2]) als für meine Zwecke nicht brauchbar erwiesen, habe ich nach einem neuen Hilfsmittel zur Darstellung von organischen Orthophosphorsäureestern Umschau gehalten und glaube, in dem Äthylester der Metaphosphorsäure ein solches gefunden zu haben. Wenn sich die Versuche zurzeit auch noch in den Anfängen befinden, so möchte ich doch schon jetzt besonders mit Rücksicht auf Wahrung der Priorität darüber Mitteilung machen.

---

[1]) Über die neueren Resultate meiner Gallen-Forschung werde ich demnächst berichten. S. auch diese Berichte **41**, 378 [1908].

[2]) Literatur s. Victor Meyer und Paul Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, II. Aufl., Alkylester B. I. I. 312; Glycerinphosphorsäuren B. I. II. 131 und 154. S. auch über Rohrzucker-phosphorsäure, C. Neuberg, Biochem. Ztschr. **23**, 515 [1910].

Der Ester hat gleich der zugehörigen Säure das Bestreben, durch Anlagerung in Derivate der Orthosäure überzugehen. Das Additionsvermögen ist nicht auf Wasser beschränkt, sondern äußert sich auch gegenüber Alkoholen und Aminen. Soweit sich zurzeit übersehen läßt, entstehen dabei Monoester, Diester oder Esteramide der Orthophosphorsäure von den allgemeinen Formeln



Den Metaphosphorsäureäthylester habe ich anfänglich durch Einwirkung von Äthyljodid auf entwässertes metaphosphorsaures Silber gewonnen. Als Ausgangsmaterial diente nach den Angaben von v. Knorre[1]) durch Schmelzen von Dinatriumphosphat mit Ammoniumnitrat dargestelltes Natriummetaphosphat. Dieser Weg ist umständlich, und die Ausbeuten lassen häufig zu wünschen übrig. Als ich mit Versuchen zur Ausgestaltung des Verfahrens beschäftigt war, machte mich Hr. Prof. von Braun darauf aufmerksam, daß beim Trocknen ätherischer Lösungen mit Phosphorpentoxyd häufig phosphorhaltige Schmieren entstehen, die vielleicht additionelle Verbindungen zwischen Phosphorpentoxyd und Äther sein könnten. Ich habe diese Beobachtung weiter verfolgt und festgestellt, daß man Phosphorpentoxyd durch dreitägiges Kochen mit überschüssigem, über Natrium getrocknetem Äther in einen ätherunlöslichen, dickflüssigen Sirup überführen kann, der sich ganz ähnlich wie der über das Silbersalz erhaltene Metaphosphorsäureester verhält. Der Prozeß findet seinen Ausdruck in der Gleichung

$$C_2H_5.O.C_2H_5 + P_2O_5 = 2\,C_2H_5O.PO_2.$$

Das Produkt ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. Es kann durch Aufnehmen mit Chloroform und Fällen mit Äther gereinigt werden.

Der Phosphorgehalt eines ungereinigten Produktes betrug 27.60% (I). Er stieg nach einmaliger Fällung auf 27.99% (II), nach zweimaliger Umlösung auf 29.08% (III), während für Metaphosphorsäureäthylester sich 28.70% berechnet.

I. 0.3524 g Sbst.: 0.3495 g $Mg_2P_2O_7$. — II. 0.3584 g Sbst.: 0.3603 g $Mg_2P_2O_7$. — III. 0.2839 g Sbst.: 0.2965 g $Mg_2P_2O_7$.

In Wasser löst sich der Ester unter Erwärmung. Durch sehr verdünnte gekühlte Natronlauge wird er leicht verseift. Die Lösung gibt nach dem Neutralisieren durch Salpetersäure mit Silbernitrat einen

[1]) Ztschr. f. anorgan. Chem. **24**, 369 [1900].

weißen Niederschlag und koaguliert, mit Essigsäure angesäuert, Eiweiß. Mehrstündiges Kochen mit absolutem Alkohol führt den Sirup in leichter bewegliche, ätherlösliche Stoffe über, deren Verseifungsprodukte Eiweiß nicht mehr zum Gerinnen bringen. Sie sind wahrscheinlich ein Gemisch von viel Diäthyl- mit wenig sekundär entstandenem Triäthylphosphorsäureester. Durch Destillation im Vakuum konnte eine kleine Menge (3 g von 20 g) des Triesters abgetrennt werden, die in Übereinstimmung mit den Angaben von Voegeli[1]) unter gewöhnlichem Druck bei 215—216° siedete. Der Rest war nicht unzersetzt flüchtig. Nach Cavalier[2]) ist der Diäthylphosphorsäureester nicht destillierbar. Die Spaltung soll noch näher untersucht werden.

Zur Probe, ob sich der Metaester auch mit in wasserfreien, organischen Lösungsmitteln unlöslichen Stoffen wie Zuckern in Reaktion bringen läßt, wurden 5 g feinst gepulverte Glucose in einer Lösung von 8 g Ester in 100 ccm Chloroform aufgeschlämmt und 20 Stunden gekocht. Der Zucker färbt sich während der Behandlung schwach gelb und ballt sich zusammen. Er wurde vom Chloroform getrennt und mit 100 ccm absolutem Alkohol ausgekocht. Der Rückstand bestand aus unverändertem Traubenzucker und einem Körper, der in Wasser schwer löslich ist und eigentümliche Quellungserscheinungen, ähnlich wie die Lecithine, zeigt. Er wurde durch wiederholtes Waschen mit Wasser von der Glucose getrennt. In seiner Asche sind beträchtliche Mengen Phosphorsäure enthalten, die sich im unzersetzten Körper weder durch Ammoniummolybdat noch Magnesiumsulfat nachweisen lassen, sich also in fester, organischer Bindung befinden müssen. Die Substanz reduziert außerdem Fehlingsche Lösung beim Erwärmen und bildet ein Osazon. Sie ist in Ammoniak, Natronlauge und Barytwasser löslich. Ein undeutlich krystallinisches Bariumsalz konnte durch Fällen seiner wäßrigen Lösung mit Alkohol erhalten werden. Aus dem alkoholischen Extrakt des ursprünglichen Reaktionsprodukts konnte ferner durch fraktioniertes Fällen mit Äther ein zweiter mikrokrystallinischer, phosphorhaltiger Körper von ähnlichen Eigenschaften wie der erste gewonnen werden, von dem er sich nur durch seine leichte Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Er reduziert gleichfalls Fehlingsche Lösung in der Wärme und gibt ein Osazon. Er wurde durch Kochen seiner wäßrigen Lösung mit Bariumcarbonat in das Bariumsalz übergeführt und dieses durch Fällen mit Alkohol isoliert. Eine genauere Untersuchung der beiden Phosphorverbindungen konnte noch nicht durchgeführt werden. Es scheint aber sehr wahrscheinlich, daß hier Phosphorsäureester der Glucose vorliegen.

---

[1]) Ann. d. Chem. **69**, 180 [1849]. [2]) Bl. [3] **19**, 883 [1898].

Das Additionsvermögen des Metaphosphorsäureesters gegenüber Aminen läßt sich am einfachsten mit Hilfe von Aminosäuren nachweisen. Kocht man z. B. eine Aufschlämmung von 1 g Leucin mit einer Lösung von 2 g Ester in 50 ccm Chloroform kurze Zeit, so geht das Leucin in Lösung, wahrscheinlich unter Bildung eines Körpers der Formel

$$O:P\begin{cases}OH\\ O\,C_2H_5\\ NH\,.\,CH(CO_2H).CH_2.CH(CH_3)_2\end{cases}.$$

Beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein dicker ozonidartiger Sirup, der außer in Chloroform in absolutem Alkohol löslich ist. Die Substanz wird durch schwaches Ammoniak außerordentlich leicht unter nahezu quantitativer Rückbildung des Leucins (0.85 g statt 1 g) verseift. Zur Phosphorbestimmung wurde das Esteramid durch mehrstündiges Kochen der Chloroform-Esterlösung mit überschüssigem Leucin dargestellt und aus dem Filtrat von der unveränderten Aminosäure durch Fällung mit Äther abgeschieden.

0.2233 g Sbst.: 0.1063 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_8H_{18}NPO_5$. Ber. P 12.97. Gef. P 13.25.

Ob diese neuen Derivate der Aminosäuren bei der Trennung von Aminosäure-Gemischen mit Erfolg werden Anwendung finden können, wird die systematische Untersuchung ergeben. Vielleicht läßt sich die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung und Verseifung der Diester und Esteramide zu einer Scheidung von Oxyaminosäuren und Aminosäuren ausnutzen.

Der Metaphosphorsäureester scheint außerdem als Wasser bzw. Ammoniak entziehendes Mittel unter Umständen gute Dienste leisten zu können. Aceton zeigt nach einstündigem Stehen mit dem Ester Geruch nach Mesityloxyd. Benzaldehyd und Dimethylanilin bilden unter seinem Einfluß schon bei schwachem Erwärmen Malachitgrün. Propionaldehyd-phenylhydrazon geht beim Erhitzen mit dem Ester in Skatol über.

Weitere Untersuchungen sind im Gange.

291. M. Scholtz und W. Meyer: Über Kondensationen des Methyl-nonyl-ketons, Methyl-α-naphthyl-ketons und p-Methoxy-acetophenons mit Aldehyden und die Überführung der Kondensationsprodukte in Pyridin-Derivate.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 13. Juni 1910.)

An mehreren Beispielen ist früher nachgewiesen worden, daß die Oxime der α,β,γ,δ-ungesättigten Ketone, die die Atomverkettung .CH:C.C:C.C(:N.OH).C. aufweisen, bei der trocknen Destillation unter Wasser-Abspaltung in α,α'-substituierte Pyridine übergehen[1]). Wir haben diese Reaktion auf die doppelt ungesättigten Ketone angewandt, die durch Kondensation von Methyl-nonyl-keton, Methyl-α-naphthyl-keton und p-Methoxy-acetophenon mit Zimtaldehyd entstehen und hierbei noch eine Anzahl anderer Aldehyde zu denselben Kondensationen benutzt.

Das Methyl-nonyl-keton wurde aus Rautenöl durch die Natriumbisulfitverbindung gewonnen und zeigte nach sorgfältiger Fraktionierung den Sdp. 232°. Daß sich Methylnonylketon in alkalischer Lösung mit 1 Mol. Benzaldehyd kondensiert, ist von Carette[2]) und von Thoms[3]) gezeigt worden. Der Verlauf der Reaktion zwischen Ketonen mit der Atomgruppierung $.CH_2.CO.CH_3$ und aromatischen Aldehyden wurde von Goldschmidt und Krczmar[4]), sowie von Harries und Müller[5]) aufgeklärt. Hiernach beteiligt sich unter dem Einfluß alkalischer Kondensationsmittel das Methyl, unter dem kondensierenden Einfluß von Salzsäure das Methylen an der Reaktion. Das Monobenzal-methylnonylketon von Carette und von Thoms, das bei 44° schmelzende Krystalle bildet, ist daher die α-Verbindung $C_6H_5.CH:CH.CO.C_9H_{19}$. Um zu der isomeren Verbindung $CH_3.CO.C(:CH.C_6H_5).C_8H_{17}$, dem γ-Benzal-methylnonylketon, zu gelangen, sättigten wir ein durch Eis gekühltes molekulares Gemisch von Methylnonylketon und Benzaldehyd mit trocknem Chlorwasserstoff. Im Verlaufe einiger Stunden erstarrt die Flüssigkeit zu einer tiefroten Krystallmasse, die durch Auswaschen mit Äther gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Man erhält dann schneeweiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 77°. Die Verbindung stellt das Chlorhydrat

---

[1]) M. Scholtz, diese Berichte **28**, 1726 [1895]; **32**, 1935 [1899]; M. Scholtz und A. Wiedemann, diese Berichte **36**, 845 [1903].

[2]) Compt. rend. **131**, 1219 [1900].

[3]) Berichte der Dtsch. Pharm. Ges. **1901**, 15.

[4]) Monatsh. f. Chem. **22**, 659 [1901]. [5]) Diese Berichte **35**, 966 [1902].

des γ-Benzal-methylnonylketons dar, $CH_3.CO.CH(CHCl.C_6H_5).C_8H_{17}$ [1]).

$C_{18}H_{27}OCl$. Ber. C 73.4, H 9.2.
Gef. » 73.1, » 9.6.

Beim Erwärmen im Wasserbade gibt sie große Mengen Chlorwasserstoff ab und verwandelt sich in ein dunkles, nicht destillierbares Öl. In völliger Reinheit erhält man aber das γ-Benzal-methylnonylketon durch Auflösen des Chlorhydrats in kalter alkoholischer Kalilauge. Es scheidet sich hierbei sofort Kaliumchlorid ab, und aus der alkoholischen Lösung läßt sich das ungesättigte Keton durch Wasser ausfällen. Es wird in Äther aufgenommen und hinterbleibt beim Abdunsten des Äthers als hellgelbes Öl. Da es sich auch unter vermindertem Druck nicht ohne Zersetzung destillieren läßt, so wurde das durch Trocknen bei 100° von Äther und Feuchtigkeit völlig befreite Öl analysiert.

$C_{18}H_{26}O$. Ber. C 83.7, H 10.1.
Gef. » 83.4, » 10.3.

Das Semicarbazon, $CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).C(:CH.C_6H_5).C_8H_{17}$, erhielten wir auf dem üblichen Wege aus molekularen Mengen des Ketons, Semicarbazidchlorhydrats und Kaliumacetats. Es bildet weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 130°.

$C_{19}H_{29}ON_3$. Ber. N 13.3. Gef. N 13.1.

Das Semicarbazon des α-Benzal-methylnonylketons, $C_6H_5.CH:CH.C(:N.NH.CO.NH_2).C_9H_{19}$, ist noch nicht beschrieben worden. Wir erhielten es in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 121°.

$C_{19}H_{29}ON_3$. Gef. N 13.3. Gef. N 13.4.

Das Gemisch der beiden isomeren Semicarbazone schmilzt gegen 105°.

α-Cinnamyliden-methylnonylketon,
$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.C_9H_{19}$.

100 g Zimtaldehyd und 125 g Methylnonylketon wurden in 500 ccm Alkohol gelöst und unter Kühlung allmählich mit 50 ccm 10-prozentiger Natronlauge versetzt. Die Mischung nimmt eine rote Farbe an, und nach einer halben Stunde beginnt die Abscheidung gelber Krystalle, die, aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende gelbe Blättchen vom Schmp. 83° darstellen.

$C_{20}H_{28}O$. Ber. C 84.5, H 9.8.
Gef. » 84.4, » 9.9.

---

[1]) Über die Stellung des Chlors vergl. Klages und Knoevenagel, diese Berichte **26**, 447 [1893].

Das Semicarbazon, $C_6H_5.CH:CH.CH.CH.C(:N.NH.CO.NH_2).C_9H_{19}$, bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 154°.

$C_{21}H_{31}ON_3$. Ber. N 12.3. Gef. N 12.4.

Das Oxim, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C(:N.OH).C_9H_{19}$, fällt aus der alkoholischen Lösung des Ketons auf Zusatz einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat im Laufe einiger Stunden aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt es hellgelbe verfilzte Nadeln vom Schmp. 89° dar.

$C_{20}H_{29}ON$. Ber. N 4.7. Gef. N 4.9.

α-Nonyl-α'-phenyl-pyridin, $C_6H_5.\overset{\overset{CH:CH.CH}{\|}}{C}{=}N{-}\overset{\|}{C}.C_9H_{19}$.

Bei der trocknen Destillation des Oxims, die aus einem schwer schmelzbaren Glasrohr im Verbrennnungsofen ausgeführt wurde[1]), erhält man eine teerige, dicke Flüssigkeit, die mit Salzsäure durchgeschüttelt wurde. Die salzsaure Lösung wurde von den teerigen Produkten getrennt, zur Reinigung mit Äther geschüttelt und durch Kali zersetzt. Es scheidet sich ein hellgelbes Öl ab, das unter einem Druck von 30 mm zwischen 165—170° destilliert. Die Verbindung stellt das α-Nonyl-α'-phenyl-pyridin dar.

$C_{20}H_{27}N$. Ber. C 85.4, H 9.6.
Gef. » 85.1, » 9.7.

Das salzsaure Salz der Base gibt mit Platinchlorid einen rotgelben, harzigen Niederschlag, der, aus Wasser umkrystallisiert, hellrote Nadeln vom Schmp. 201° bildet.

$(C_{20}H_{27}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 20.1. Gef. Pt 20.3.

Methyl-nonyl-keton und andere Aldehyde.

Unter denselben Bedingungen, wie mit Zimtaldehyd, kondensieren sich auch Piperonal, *p*-Toluylaldehyd, Anisaldehyd und Cuminol in alkalischer Lösung mit Methylnonylketon.

α-Piperonylen-methylnonylketon, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.CO.C_9H_{19}$, bildet blaßgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 56°.

$C_{19}H_{26}O_3$. Ber. C 75.5, H 8.6.
Gef. » 75.2, » 8.9.

Das Semicarbazon, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.C(:N.NH.CO.NH_2).C_9H_{19}$, besteht aus farblosen Nadeln, die bei 151° schmelzen.

$C_{20}H_{29}O_3N_3$. Ber. N 11.7. Gef. N 12.0.

α-*p*-Methylbenzal-methylnonylketon, $\overset{1}{C}H_3.C_6H_4\overset{4}{C}H:CH.CO.C_9H_{19}$, aus *p*-Toluylaldehyd und Methylnonylketon, bildet zähe, weiße, zusammengeballte Blättchen vom Schmp. 129°.

---

[1]) Vergl. M. Scholtz, diese Berichte **28**, 1726 [1895].

$C_{19}H_{28}O$. Ber. C 83.6, H 10.3.
Gef. » 83.5, » 10.7.

α-*p*-Methoxybenzal-methylnonylketon, $CH_3\overset{1}{O}.C_6H_4.\overset{4}{C}H{:}CH.CO.C_9H_{19}$, aus Anisaldehyd und Methylnonylketon. Weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 63°.

$C_{19}H_{28}O_2$. Ber. C 79.1, H 9.7.
Gef. » 78.8, » 9.9.

Das Semicarbazon, $CH_3O.C_6H_4.CH{:}CH.C(:N.NH.CO.NH_2).C_9H_{19}$, bildet schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 114°.

$C_{20}H_{31}O_2N_3$. Ber. N 12.2. Gef. N 12.4.

α-*p*-Isopropylbenzal-methylnonylketon, $\overset{1}{C_3}H_7.C_6H_4.\overset{4}{C}H{:}CH.CO.C_9H_{19}$, aus Cuminol und Methylnonylketon. Weiche, weiße Nadeln vom Schmp. 144°.

$C_{21}H_{32}O$. Ber. C 84.0, H 10.6.
Gef. » 83.8, » 10.3.

Cinnamyliden-methyl-α-naphthylketon,
$C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.CO.C_{10}H_7$.

Das zu diesen Versuchen erforderliche Methyl-α-naphthyl-keton wurde durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Naphthalin und Acetylchlorid in Ligroinlösung gewonnen. Es zeigte den Sdp. 295—296°. Das Semicarbazon des Methyl-α-naphthylketons ist noch nicht beschrieben worden. Wir erhielten es in farblosen Krystallen vom Schmp. 205°.

$C_{13}H_{13}ON_3$. Ber. N 18.5. Gef. N 18.8.

Methylnaphthylketon kondensiert sich unter denselben Bedingungen, wie sie oben für Methylnonylketon angegeben wurden, mit Zimtaldehyd; doch erhält man keine feste Verbindung, sondern ein auch unter vermindertem Druck nicht destillierbares Öl. Von einer Reinigung und Analyse wurde daher Abstand genommen und das Kondensationsprodukt in das Oxim übergeführt. Dieses stellt gelbe Nadeln vom Schmp. 123° dar.

$C_{21}H_{17}ON$. Ber. N 4.7. Gef. N 5.0.

α-(1)-Naphthyl-α'-phenyl-pyridin, $C_6H_5.\overset{\cdot}{C}{=}N{-}\overset{\cdot\cdot}{C}.C_{10}H_7$ / $CH{=}CH{-}CH$

Bei der trocknen Destillation liefert das Oxim des Cinnamyliden-methyl-α-naphthylketons ein teerartiges Produkt, dem sich durch Ausschütteln mit Salzsäure eine Base entziehen läßt. Aus der salzsauren Lösung wurde sie durch Natronlauge abgeschieden. Die Ausbeute ist viel niedriger als bei den früher beschriebenen, auf demselben Wege

gewonnenen Pyridinderivaten von geringerem Molekulargewicht: sie beträgt höchstens 10% des Oxims. Die Base siedet unter 12 mm Druck bei 190—192° und stellt dann ein hellgelbes, dickflüssiges Öl dar.

$C_{21}H_{15}N$. Ber. N 4.9. Gef. N 5.0.

Sie gibt ein schwer lösliches Platinsalz, das, aus Wasser umkrystallisiert, hellrote Nadeln vom Schmp. 109° bildet.

$(C_{21}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 20.1. Gef. Pt 20.4.

p-Nitrobenzal-methyl-α-naphthylketon, $O_2N.C_6H_4.CH:CH.CO.C_{10}H_7$, aus *p*-Nitrobenzaldehyd und Methylnaphthylketon, bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 131°.

$C_{19}H_{13}O_3N$. Ber. C 75.2, H 4.3.
Gef. » 74.9, » 4.5.

p-Methoxy-acetophenon und Aldehyde.

Das zu diesen Versuchen erforderliche *p*-Acetyl-anisol wurde aus Anisol und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid gewonnen[1]). Das Semicarbazon dieser Verbindung ist noch nicht beschrieben worden. Es bildet weiße Blättchen vom Schmp. 198°.

$C_{10}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 20.3. Gef. N 20.5.

Das Keton kondensiert sich in alkalischer Lösung mit Zimtaldehyd zu Cinnamyliden-methyl-*p*-methoxyphenyl-keton, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.\overset{1}{C}O.C_6H_4.\overset{4}{O}CH_3$, das gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 93° bildet.

$C_{18}H_{16}O_2$. Ber. C 81.8, H 6.0.
Gef. » 81.5, » 6.3.

Das Semicarbazon, $C_6H_4.CH:CH.CH:CH.C(:N.NH.CO.NH_2).C_6H_4.OCH_3$, bildet gelbe, körnige Krystalle und schmilzt bei 189°.

$C_{19}H_{18}O_2N_3$. Ber. N 13.1. Gef. N 13.3.

Das Oxim, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C(:N.OH).C_6H_4.OCH_3$, bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 147°.

$C_{18}H_{17}O_2N$. Ber. N 5.0. Gef. 5.3.

α-Phenyl-α′,*p*-methoxyphenyl-pyridin,

$$\begin{array}{c} CH{=}CH{-}CH \\ \cdot\qquad\qquad\ddot{} \\ CH_3O.C_6H_4.C{=}N{-}C.C_6H_5 \end{array}$$

Aus dem Produkt der trocknen Destillation des Oxims des Cinnamyliden-methyl-*p*-methoxyphenyl-ketons läßt sich eine Base isolieren, die beim Eindunsten der ätherischen Lösung in hellgelben Nadeln krystallisiert und, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 119° zeigt.

[1]) Gattermann, Ehrhardt und Maisch, diese Berichte 23, 1201 [1890].

$C_{18}H_{15}ON$. Ber. C 82.7, H 5.7.
Gef. » 82.4, » 5.4.

Piperonylen-*p*-methoxy-acetophenon, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.\overset{1}{C}O.C_6H_4.\overset{4}{O}CH_3$, aus Piperonal und Methoxyacetophenon, bildet hellgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 129°.

$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.3, H 4.9.
Gef. » 71.9, » 5.1.

Cinnamyliden-methyl-benzyl-keton, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH_2.C_6H_5$. Phenylaceton gibt mit Zimtaldehyd in alkalischer Lösung ein Kondensationsprodukt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, in gelben Nadeln vom Schmp. 119° erhalten wird.

$C_{18}H_{16}O$. Ber. C 87.1, H 6.5.
Gef. » 86.9, » 6.7.

292. K. A. Hofmann und H. Hock: Diazoamido-tetrazolsäure.

[Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. Juni 1910.)

Wie aus den früheren Mitteilungen von Hofmann[1]), Hock und Roth hervorgeht, wird Aminoguanidin-nitrat durch Natriumnitrit ohne Säurezusatz in das äußerst beständige Guanyl-diazoguanyl-tetrazen,

$$(HN:)(H_2N)C.NH.NH.N:N.C(:NH)N_3OH_2,$$

übergeführt.

Läßt man aber das Natriumnitrit in Gegenwart von freier Essigsäure auf Aminoguanidinnitrat unter Kühlung einwirken, so erhält man ein Natriumsalz von der Formel $C_2N_{11}H_2.Na + 2H_2O$.

Die nähere Untersuchung, über die wir hier berichten wollen, hat gezeigt, daß diesem Natriumsalz eine sehr beständige dreibasische Säure entspricht, die wir als Diazoamido-tetrazolsäure, $HN_4C.N:N.NH.CN_4H$ erkannten. Diese Säure ist so stark, daß sie die gebräuchlichen Indicatoren rötet und mit Lauge in Gegenwart von Phenolphthalein glatt zum sekundären Salz titriert werden kann. Besonders gut krystallisieren das sekundäre orangegelbe Natriumsalz $C_2N_{11}HNa_2 + H_2O$, das gelbe Bariumsalz $(C_2N_{11})_2Ba_3 + 8H_2O$ und das grüne Kupferammoniumsalz $(C_2N_{11})_2Cu_3, 2NH_3$. Bei gewöhnlicher

[1]) Diese Berichte 43, 682, 1087 [1910].

Temperatur sind diese Salze wie die freie Säure monatelang beständig: über 250° erhitzt, zerfallen sie mit sehr heftiger Explosion.

Die Aufklärung der Konstitution gelang durch Spaltung mit Zinnchlorür-Salzsäure, wobei neben Amido-tetrazol das Tetrazylhydrazin erhalten wurde, sowie durch den Aufbau aus Amidotetrazol mittels halbseitiger Diazotierung in Gegenwart von Natriumacetat.

Der Bildungsvorgang führt aus dem Aminoguanidin zunächst zu dem sogenannten Diazoguanidin von Thiele $(HN:)(H_2N)CN_3$, das dann in Amidotetrazol übergeht. Auf dieses wirkt die salpetrige Säure halbseitig diazotierend und liefert schließlich das schwerlösliche, primäre Natriumsalz der Diazoamidotetrazolsäure.

Zur Darstellung des primären Natriumsalzes $C_2N_{10}H_3.Na + 2H_2O$ löst man 10 g Aminoguanidinnitrat, 5 g Natriumacetat, 7 ccm Eisessig in 50 ccm Wasser, kühlt mit Eis und setzt dann 7 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser hinzu. Läßt man diese gelbe Lösung einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur verweilen, so scheidet sich das Natriumsalz in gelben Klümpchen aus, die aus haarfeinen, zentrisch gruppierten, blaßgelben Nadeln bestehen.

Besonders rein und fast farblos in atlasglänzenden, radial vereinten Nadeln erhält man das Salz aus dem Filtrat der zuerst entstandenen, durch eine gelbe Beimengung gefärbten Fällung. Ausbeute 4.5 g. Aus 80-proz. Sprit unter Zusatz von einigen Tropfen Lauge kann man das Salz umkrystallisieren. Zur Analyse wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.0800 g Sbst. nach Dumas mit Kupferoxyd-Bleichromat 46.8 ccm N bei 18° und 716 mm. — 0.1186 g Sbst. mit 1 ccm SO_4H_2 und 50 ccm Wasser 30 Min. lang gekocht: 24.8 ccm N bei 18° und 716 mm. Rückstand 0.0384 g Na_2SO_4. — 0.1198 g Sbst. ebenso 25.2 ccm N bei 16° und 711 mm. Rückstand 0.0345 g Na_2SO_4.

$C_2N_{10}H_3Na + 2H_2O$. Ber. N 64.43, Na 9.62. N_4 23.63.
Gef. » 64.65, » 9.52, 9.33, » 23.73, 23.27.

Das beim Kochen mit angesäuertem Wasser entweichende Gas riecht nach Cyan und ist im übrigen reiner Stickstoff. Zurückbleibt Amidotetrazol, das als Amidotetrazolsilber gewogen wurde: gefunden 1.1 Mol. Amidotetrazolsilber auf 1 Mol. des Natriumsalzes.

Diese Zersetzung entspricht also der Spaltung von Diazoamidotetrazol, $HN_4C.N:N.NH.CN_4H$, in Amidotetrazol und Diazotetrazol, das dann in der von Thiele und Marais[1]) beobachteten Weise größtenteils in Stickstoff und Cyan zerfällt.

Permanganat und verdünnte Schwefelsäure liefern nach schließlichem Kochen mehr als 7 Atome Stickstoff pro 1 Mol.: gefunden 50.75% N, berechnet für die freie Säure $C_2N_{11}H_3 - H_2O$ $N_7 = 49.24$%.

1) Ann. d. Chem. 273, 146.

Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit β-Naphthol und Lauge auf 40° tritt langsam eine goldgelbe Färbung auf, β-Naphthylamin in salzsaurer Spritlösung wird allmählich rotgelb, α-Naphthylamin gelbrot gefärbt. Mit Resorcin-Schwefelsäure tritt in der Wärme violette Färbung auf, die beim Eingießen in Ammoniakwasser leuchtend rot wird.

Dieses primäre Natriumsalz reagiert gegen Lackmus stark sauer und wird von Natronlauge mit gelber Farbe leicht aufgelöst. Beim Krystallisieren im Vakuum über Schwefelsäure entstehen orangerote, zentrisch gruppierte Spieße des sekundären Salzes, die im Vakuum über Phosphorpentoxyd unter Wasserverlust blaßgelb werden.

0.1030 g Sbst.: 0.0384 g CO_2, 0.0154 g H_2O mit Kupferoxyd-Bleichromat verbrannt. — 0.0915 g Sbst. nach Dumas 54.2 ccm N bei 21° und 704 mm. — 0.0803 Sbst. mit 1 ccm verd. SO_4H_2 und 60 ccm Wasser gekocht: 17.7 ccm N bei 20° und 708 mm; Rückstand 0.0462 g Na_2SO_4. — 0.2167 g Sbst. ebenso behandelt: 45.6 ccm N bei 18° und 709 mm.

$C_2N_{11}HNa_2 + H_2O$.

Ber. C 9.88, H 1.32, N 63.41, N_4 23.05, Na 18.93.
Gef. » 10.16, » 1.66, » 63.71, » 23.92, 23.03. » 18.66

Dieses Salz löst sich in Wasser mit gelber Farbe auf und reagiert noch schwach sauer. Die molekulare Leitfähigkeit für eine Lösung von 0.8 g Sbst. auf 100 ccm Wasser wurde bei 17.1° zu $\Lambda = 105.1$ gefunden, während eine Chlorkaliumlösung von gleicher Molzahl pro l $\Lambda = 118.3$ zeigt. Das Salz ist also in wäßriger Lösung weitgehend in Ionen gespalten.

Die freie Säure erhält man aus den Natriumsalzen durch Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure bei niederer Temperatur in doppeltbrechenden, atlasglänzenden, fast farblosen, dünnen Lamellen, die so viel Wasser ansaugen, daß die Flüssigkeit zu einem Magma gesteht.

Nach scharfem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd entspricht die Zusammensetzung der Formel $C_2N_{11}H_3 + 1H_2O$; gefunden 77.61 % N, berechnet 77.39 % N.

Läßt man zu der Säure in Gegenwart von Phenolphthalein $^1/_{10}$-n. Kalilauge fließen, so tritt Rotfärbung ein, wenn eben mehr als 2 Mol. Kalilauge auf 1 Mol. Säure vorhanden sind.

Zu der freien Säure kann man auch direkt gelangen, wenn man 10 g Amidoguanidinnitrat mit 50 ccm Wasser und 8 ccm Eisessig löst, abkühlt und dann mit 8.5 g Kaliumnitrit in 30 ccm Wasser versetzt. Die im Laufe von ca. 12 Stunden ausgeschiedenen blaßrötlichgelben, feinen, verfilzten Kryställchen sind alkalifrei und entsprechen bis auf eine färbende, spurenweise Beimengung dem vorhergehenden Präparat.

Das Bariumsalz $(C_2N_{11})_2Ba_3 + 8H_2O$ fällt aus der alkalisch gemachten Lösung des Natriumsalzes durch Zusatz von Chlorbarium als gelbes Pulver nieder, das, aus viel heißem Wasser umkrystallisiert, schwefelgelbe Tafeln

von rhombischem Umriß bildet, die schnell verwittern, indem sie Krystallwasser verlieren.

0.1006 g Sbst.: 0.0783 g $BaSO_4$. — 0.0927 g Sbst.: 0.0725 g $BaSO_4$. — 0.0880 g Sbst. nach Dumas 28.0 ccm N bei 19° und 700 mm red. — 0.1015 g Sbst. nach Dumas 32.4 ccm N bei 19° und 698 mm red. — 0.0968 g Sbst., mit verdünnter Salzsäure gekocht, 12.5 ccm N bei 17° und 700 mm red.

$C_2N_{11}H_3Ba + 8H_2O$. Ber. Ba 45.17. N 33.76. N_3 12.28.
Gef. » 45.86, 46.03, » 34.26, 33.98, » 14.00.

Aus dieser Analyse folgt, daß Diazoamidotetrazol als dreibasische Säure wirken kann, und daß unsere Substanz verschieden ist von dem Bariumsalz $C_2N_{12}OBa + 4H_2O$, das Thiele und Marais[1]) mittelbar aus Diazotetrazolnatrium erhalten haben. Bei trocknem Erhitzen explodiert das Salz nicht auffallend stark. Der beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entweichende Stickstoff entspricht der zerfallenen Diazogruppe und der teilweisen Aufspaltung des diazotierten Tetrazolringes in Stickstoff und Cyan.

Ammoniak-Kupfersalz des Diazoamidotetrazols, mitbearbeitet von A. Thal.

Aus der alkalischen Lösung der Natriumsalze fällt überschüssiges Kupferacetat einen dunkelölivgrünen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit schwach essigsaurem Wasser dunkelgrün amorph ist, aber in Berührung mit Ammoniakwasser sehr bald übergeht in dunkelgrüne Platten von rhombischem Umriß, pleochroitisch von grün nach hellbraun, parallel der Diagonalen auslöschend. Wasser löst nur wenig auf mit grüner Farbe. Im Vakuum über Phosphorpentoxyd findet keine Gewichtsabnahme statt.

0.1462 g Sbst.: 0.0419 g CO_2. — 0.0627 g Sbst. nach Dumas 33.2 ccm N bei 18° und 707 mm red. — 0.0819 g Sbst., mit Schwefelsäure zersetzt: 0.0638 g CuO. — 0.1584 g Sbst., mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht 20 Min.: 26.2 ccm N, 17° und 708 mm.

$C_2N_{11}H_2Cu_2, 2NH_3$. Ber. C 8.26, N 57.85, N_3 19.28, Cu 32.85.
Gef. » 7.82, » 57.78, » 18.14, » 32.97.

Dieses Salz ist beim Aufbewahren im trocknen Zustand wie auch unter Wasser monatelang vollkommen beständig, explodiert aber durch stärkere Reibung, durch Schlag oder Erhitzen mit furchtbarer Heftigkeit. Mengt man 1 Teil mit 1 Teil Kaliumchlorat und etwas Gummilösung, so erhält man fest zusammenhängende Stücke, die lufttrocken ebenso haltbar sind wie die Knallquecksilber-Mischungen, diese aber an Explosionskraft bedeutend übertreffen: z. B. liefern 0.2 g unserer Substanz auf 1 mm starkem Aluminiumblech eine Ausbauchung von 0.25 ccm, während dieselbe Menge Knallquecksilber keinen meßbaren Eindruck hinterläßt. Nur der hohe Preis des Amidoguanidins steht der Verwendung dieses Stoffes als Initialzünder entgegen.

---

[1]) Ann. d. Chem. 273, 154.

Sättigt man die ammoniakalische Lösung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und dampft danach zur Trockne, so entsteht zwar neben Schwefelkupfer viel Amidotetrazolsäure, aber ein beträchtlicher Teil der Säure entgeht der Zersetzung, wie die Explosivität des nachfolgenden Silberniederschlages erweist.

Das Silbersalz, $C_2N_{11}H_3OAg_2$, wird rein erhalten, wenn man die gelbe alkalische Lösung unserer Säure mit verdünnter Salpetersäure eben ansäuert, wobei die Farbe nach blaßgelb umschlägt, und dann Silbernitratlösung im Überschuß zugibt.

Man wäscht zunächst mit Wasser, dann mit 5-prozentigem Ammoniakwasser und schließlich mit 3-prozentiger Salpetersäure. Das vakuumtrockne Pulver explodiert beim Erhitzen oder durch starke Reibung sehr heftig mit hellem Schlag, pflanzt aber die eigene Explosion nur unvollständig fort.

0.2006 g Sbst.: 0.0452 g CO_2, 0.0204 g H_2O. 0.0471 g Sbst.: 0.0326 g AgCl.

0.1748 g Sbst. mit 3 ccm rauchender Salzsäure auf 70 ccm Wasser 30 Minuten lang gekocht, lieferten 21.9 ccm N, 17°, 702 mm red.

0.0990 g Sbst. ebenso behandelt: 13.1 ccm N, 17°, 702 mm red.

$C_2N_{11}HAg_2 + H_2O$. Ber. C 5.81, H 0.72, Ag 52.22, N_4 13.56.
Gef. » 6.14, » 1.13, » 52.08, » 13.62, 14.16.

Dieses aus unserem Natriumsalz bezw. der zugehörigen Säure restlos entstehende Silbersalz liefert also beim Kochen mit verdünnter Salzsäure ebenfalls nahezu vier Atome Stickstoff. Dabei tritt ein Geruch nach Blausäure auf, aber es entsteht keine Spur von Stickstoffwasserstoffsäure.

Wäscht man das Silbersalz nur mit Ammoniakwasser und nicht mit verdünnter Salpetersäure, so hinterbleibt das tertiäre Silbersalz mit 61.5 % Silber, gefunden, gegen 62.31 % Silber berechnet.

Für die Auffassung, daß die unseren Salzen entsprechende, auch im freien Zustand beständige Säure das bisher unbekannte Diazoamidotetrazol $HN_4C.N:N.NH.CN_4H$ sei, spricht zunächst die stark saure, dreibasische Natur dieser Säure sowie die Beständigkeit gegen salpetrige Säure. Löst man z. B. in Lauge, setzt Nitrit zu und säuert dann unter Kühlung an, so fällt alsbald die unveränderte Säure wieder aus. Auch läßt sich die Säure aus einer mit salpetrigen Dämpfen gesättigten Spritlösung beim Abdunsten unverändert zurückgewinnen. Es kann sich demnach nicht um das Amidoazotetrazol handeln, da dessen Amidogruppe noch weiter diazotierbar sein müßte.

Entscheidend für die Konstitutionsbestimmung ist die Darstellungsweise aus reiner Amidotetrazolsäure durch halbseitige Diazotierung sowie die Spaltung mittels Zinnchlorür-Salzsäure in Amidotetrazol und Tetrazylhydrazin nach der Gleichung:

$$HN_4C.N:N.NH.CN_4H + 4H = HN_4C.NH.NH_2 + H_2N.CN_4H.$$

Löst man Amido-tetrazolsäure 1.6 g mit Natriumacetat 2 g und Eissessig 1 ccm in 30 ccm Wasser und fügt in der Kälte die Lösung

von 0.6 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser hinzu, so erhält man auch bei fortwährender Eiskühlung schon nach einer Stunde eine gelbe Lösung und eine blaßgelbliche Fällung, die sich nach allen Reaktionen als identisch erwies mit dem vorher beschriebenen primären Natriumsalz.

Zur Aufspaltung unter Reduktion löst man 2 g des primären Natriumsalzes in 20 ccm 20-prozentiger Salzsäure in der Kälte, gibt 5 g Zinnchlorür hinzu und läßt schließlich 10 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur verweilen. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt Benzaldehyd ein krystallines Pulver, das aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, mit dem Benzal-tetrazylhydrazin von Thiele[1]) übereinstimmte: gefunden vierseitige rechtwinklige Prismen bis würfelähnliche Tafeln, doppeltbrechend parallel der Längsrichtung auslöschend, Schmp. 235° unter Gasentwicklung.

293. S. M. Losanitsch: Über Elektrosynthesen. V.[2])

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Belgrad.]

(Eingegangen am 2. Juni 1910.)

Versuche mit Methylal. — Wenn Methylal der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt wird, so bilden sich unter Gasentwicklung aldehydartige Produkte. Die Gase enthalten Kohlenoxyd, Methan und etwas Wasserstoff, neben einer kleinen Menge ungesättigter Kohlenwasserstoffe, welche aus Methan entstanden sind. Der kondensierte Teil ist eine gelbliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche einen starken Aldehyd-Geruch besitzt und starke Aldehyd-Reaktion zeigt. Dieses Produkt habe ich, soweit als möglich, fraktioniert und die einzelnen Destillate analysiert:

			bei 16 mm	
Sdp.	95—105°	110—120°	110—120°	140—150°
C	40.09	43.28	49.18	49.01
H	9.06	8.96	9.19	8.53
O (Diff.) . .	50.85	47.76	41.63	42.46
		Entsprechende Formel		
	$C_3H_8O_3$	$C_7H_{18}O_6$	$C_8H_{18}O_5$	$(C_3H_6O_2)_n$
C	39.1	42.4	49.5	48.7
H	8.7	9.1	9.3	8.1
O	52.2	48.5	41.2	43.2

[1]) Ann. d. Chem. **273**, 115.

[2]) Auszug aus einer Mitteilung der Serbischen Akademie der Wissenschaften. — Fortsetzung der IV. Mitteilung, diese Berichte **42**, 4394 [1909].

Ihrer Zusammensetzung nach sind alle diese aldehydartigen Verbindungen Polymere von Acet- und Formaldehyd:

$C_3H_8O_3$ ist CH_2O, C_2H_4O, H_2O,
$C_7H_{18}O_6$ » $CH_2O, 3C_2H_4O, 2H_2O$,
$C_8H_{18}O_5$ » $4C_2H_4O, H_2O$,
$(C_3H_6O_2)_n$ » $(CH_2O, C_2H_4O)_n$.

Diese letzte Verbindung hat die gleiche Zusammensetzung wie die letzte Verbindung, welche durch die Elektrokondensation des Acetaldehyds gewonnen wurde[1]).

Versuche mit Acetal. — Acetal kondensiert sich bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung unter Gasabscheidung zu einer gelblichen, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit, welche einen aldehydartigen Geruch besitzt und auch Aldehyd-Reaktion zeigt. Bei der Destillation habe ich folgende Produkte bekommen:

Sdp. bei 16 mm	100—110°	140—160°	160—200°	Rückstand
C	62.49	63.52	63.34	66.12
H	10.48	10.17	9.70	8.89
O (Diff.)	27.03	26.31	26.96	24.99

	Entsprechende Formel		
	$C_6H_{12}O_2$	$C_{16}H_{30}O_5$	$C_{14}H_{22}O_4$
C	62.1	63.6	66.1
H	10.3	9.9	8.7
O	27.6	26.5	25.2

Wenn wir berücksichtigen, daß alle diese Produkte eine starke Aldehyd-Reaktion aufweisen, so sind sie ihrer Zusammensetzung nach wahrscheinlich Polymere folgender Art:

$C_6H_{12}O_2$ ist $(C_3H_6O)_n$,
$C_{16}H_{30}O_5$ » $4C_3H_6O, C_4H_6O$,
$C_{14}H_{22}O_4$ » $C_2H_4O, 3C_4H_6O$.

Versuche mit Methylsulfid. — Wenn Methylsulfid der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt wird, bildet sich unter Gasentwicklung eine dunkelgelbe, unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei der Destillation folgende Produkte gab:

Sdp. bei 14 mm	45—50°	80—90°	120—140°	Rückstand
C	29.54	32.31	29.55	28.71
H	6.14	6.62	6.18	4.97
S	—	—	63.54	67.10

	Entsprechende Formel			
	$C_5H_{12}S_4$	$C_7H_{16}S_5$	$C_5H_{12}S_4$	$C_7H_{14}S_6$
C	30.0	32.31	30.0	28.96
H	6.0	6.15	6.0	4.83
S	64.0	61.54	64.0	66.21

[1]) Diese Berichte **42**, 4397 [1909].

Ihrer Zusammensetzung nach sind alle diese Produkte Polymere des Thioform- und Thioacetaldehyds:

$C_5H_{12}S_4$ ist $CH_2S, 2C_2H_4S, H_2S$,
$C_7H_{16}S_5$ » $CH_2S, 3C_2H_4S, H_2S$,
$C_5H_{12}S_4$ » $(CH_2S, 2C_2H_4S, H_2S)_n$,
$C_6H_{14}S_6$ » $5CH_2S, C_2H_4S$.

Versuche mit Isopentan und Ammoniak. — Wenn Isopentan in einer Ammoniak-Atmosphäre der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt wird, so bildet sich eine unangenehm riechende, gelbe Flüssigkeit, welche in Salzsäure unter Erwärmung teilweise löslich ist, während der größere Teil des Produkts als Öl zurückbleibt. Durch die Analyse wurde festgestellt, daß der in Salzsäure unlösliche Teil ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_nH_{2n} ist; er ist also ein Kondensationsprodukt des Isopentans, das ohne Mitwirkung von Ammoniak entstanden ist. Der in Salzsäure lösliche Teil wurde bis zur Trockne verdunstet. Das zurückgebliebene Salz wurde mit Kaliumhydroxyd zersetzt und der ätherische Auszug der freien Base mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet. Die vom Äther befreite Base stellt eine dünne, gelbliche, unangenehm ammoniakartig riechende Flüssigkeit dar, welche in Wasser löslich ist und im Vakuum von 14 mm zwischen 90° und 95° siedet. Mit Salzsäure gibt sie ein krystallinisches Salz. Die Base enthält: C 69.4, H 13.0, N 13.6 und O 4.0. Durch Umrechnung dieser Analysen, unter Weglassen des Sauerstoffs, welcher aus der Luft absorbiert ist, wurden folgende Werte erhalten:

$C_6H_{13}N$. Ber. C 72.73, H 13.13, N 14.14.
Gef. » 72.30, » 13.54, » 14.16.

Diese Base ist wahrscheinlich ein Hexylenamin, $C_6H_{11}.NH_2$.

Denselben Versuch habe ich auch mit normalem Hexan ausgeführt, und auch in diesem Falle habe ich eine Base bekommen, welche einen dem Hexylenamin ähnlichen Geruch hat und mit Salzsäure ein krystallinisches Salz liefert. Aber auch in diesem Falle ist der größte Teil des Hexans ohne Mitwirkung des Ammoniaks kondensiert und zwar zu Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}, welche in einem Vakuum von 13 mm zwischen 40—100° sieden.

Versuche mit Äther und Ammoniak. — Aus Äther und Ammoniak habe ich unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung eine dicke, dunkelrote, klare Flüssigkeit bekommen, welche einen unangenehmen, aminartigen Geruch besitzt. Diese Base ist in Wasser löslich und gibt mit Salzsäure ein Salz. Ihre Analysen gaben folgende Werte:

$C_9H_{17}N_3O$. Ber. C 59.0, H 9.3, N 22.9, O 8.7.
Gef. » 58.4, » 9.3, » 23.5, » 8.8.

Diese Base ist jedenfalls aus dem Elektrokondensationsprodukt des Äthers mit Ammoniak entstanden.

Zuletzt will ich eine kleine Veränderung erwähnen, welche ich am Verbrennungsofen angebracht habe, um die Erhitzung der Substanz im Verbrennungsrohre besser regulieren zu können. Von der eisernen Rinne, in welcher das Verbrennungsrohr liegt, habe ich nämlich ein Stück von 15 cm an der Stelle ausgeschnitten, wo das Schiffchen mit der Substanz im Verbrennungsrohre liegt; diese leere Stelle habe ich mit Asbestpapier ausgefüllt. Auf diese Weise wird die vorzeitige Erhitzung der Substanz durch die warme eiserne Rinne beseitigt, was für die Verbrennung von leichtflüchtigen Körpern Bedeutung hat. Sogar in einem Ofen von 60 cm Länge kann man auf diese Weise auch die leichtflüchtigen Körper ganz bequem verbrennen.

---

294. O. Hinsberg: Über das Verhalten aromatischer Disulfide bei höherer Temperatur.

(Eingegangen am 11. Juni 1910.)

In Beilsteins Handbuch[1]) findet sich eine Notiz, nach welcher Phenyldisulfid beim längeren Kochen in Monosulfid und freien Schwefel zerfällt.

Ich habe diesen Versuch unter etwas anderen Bedingungen — das Phenyldisulfid wurde während einiger Stunden im geschlossenem Rohr auf ca. 280° erhitzt — wiederholt und habe dabei ein Gemisch von Phenylmonosulfid und -trisulfid, aber keine Spur von freiem Schwefel erhalten; die Reaktion verläuft nach der einfachen Gleichung:

$$\text{I.}\quad 2\,C_6H_5.S_2.C_6H_5 = C_6H_5.S.C_6H_5 + C_6H_5.S_3.C_6H_5.$$

Die obige Angabe beruht daher in ihrem zweiten Teil sehr wahrscheinlich auf einem Irrtum[2]). Eine Ausdehnung der Untersuchung auf andere aromatische Disulfide hat dann Folgendes ergeben:

---

[1]) III. Auflage Bd. II, 815.

[2]) Daß ein solcher vorliegt geht auch aus der Angabe von Krafft und Vorster (diese Berichte **26**, 2815 [1893]) hervor, welche besagt, daß Schwefel bei Gegenwart von siedendem Phenylsulfid gar nicht beständig ist, sondern sich mit diesem zu Phenyldisulfid vereinigt.

α-Naphthyldisulfid zerfällt im geschlossenen Rohr bei 280° in ganz derselben Weise in Monosulfid und Trisulfid.

α-*p*,*p*-Dithioacetanilid (Schmp. 215°) geht bei 180° im geschlossenen Rohr zunächst in ein Gemisch der drei isomeren Dithioacetanilide vom Schmp. 215°, 182° und 122° über[1]). Erhitzt man höher — auf 240—260° —, so entsteht ein schwer zu trennendes Gemisch, in dem bisher nur das *p*,*p*-Thioacetanilid, $CH_3.CO.NH.C_6H_4.S.C_6H_4.NH.CO.CH_3$, nachgewiesen werden konnte.

Dithiosalicylsäure gibt bei 280° ebenfalls das entsprechende Monosulfid, die Diphenylsulfid-dicarbonsäure; die daneben zu erwartende Trithiosalicylsäure wird in diesem Falle in Form ihres Thioanhydrids, $\overline{CO.C_6H_4.S_3.C_6H_4.CO.S}$, isoliert.

Auch der Dimethylester der Dithiosalicylsäure liefert bei 260—280° die eben genannte Monosulfiddicarbonsäure, resp. deren Dimethylester, aber keine erheblichen Mengen von Trithiosalicylsäure in Form des Esters oder eines anderen Derivates. In diesem Falle macht sich noch eine zweite, auf Wanderung der Methylgruppe beruhende Reaktion bemerkbar, welche zur Methyl-thiosalicylsäure führt:

$$CH_3OOC.C_6H_4.S.S.C_6H_4.COOCH_3 \longrightarrow C_6H_4(SCH_3).COOH.$$

Zusammenfassend kann man sagen, daß die einfachen aromatischen Disulfide im geschlossenen Rohr bei 240—280° glatt in Monosulfid und Trisulfid zerfallen. Bei komplizierter zusammengesetzten Disulfiden wird diese auf der Wanderung eines Schwefelatoms beruhende Reaktion durch Reaktionen anderer Art gestört und unter Umständen in den Hintergrund gedrängt.

Phenyldisulfid bei 280°.

Dauer des Erhitzens im geschlossenen Rohr eine Stunde. Das flüssige Reaktionsprodukt gibt, in Chloroformlösung mit Natronlauge geschüttelt, eine sehr kleine Menge Phenylmercaptan an letztere ab. Das nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende Öl ist leichtflüssig, gelb gefärbt und hat den schwachen, nicht unangenehmen Geruch des Phenylsulfids. Es enthält keinen freien Schwefel. Die Ermittlung der Bestandteile dieses Öls durch fraktionierte Destillation macht Schwierigkeiten, doch führt die folgende indirekte Methode zum Ziel.

2 g des Öls werden, in verdünntem Alkohol gelöst, etwa 1/4 Stunde lang mit Zinkstaub unter Zugabe von starker Salzsäure gekocht.

[1]) Hierüber soll bei einer späteren Gelegenheit eingehender berichtet werden.

Nach dem Aufhören der alsbald eintretenden Schwefelwasserstoff-Entwicklung wird vom Zinkstaub filtriert, letzterer mit etwas Alkohol ausgewaschen und das Filtrat samt Waschalkohol in Wasser gegossen. Man schüttelt nun mit Chloroform aus und befreit die Chloroformlösung durch Schütteln mit Natronlauge von dem in reichlicher Menge in ihr enthaltenen Phenylmercaptan. Sie hinterläßt nun beim Verdunsten reines Phenylsulfid (0.75 g, berechnet nach Gleichung I 0.85 g).

Die untersuchte Flüssigkeit, das gelbe Öl, enthält demnach Phenylsulfid und zwar sehr annähernd in der nach Gleichung I verlangten Quantität. Daß der zweite Bestandteil Phenyltrisulfid ist, ergibt sich aus seinen Reduktionsprodukten, Schwefelwasserstoff und Phenylmercaptan, aus den quantitativen Verhältnissen (wäre Tetrasulfid neben Monosulfid vorhanden, so müßte die Menge des letzteren größer sein, als sie tatsächlich gefunden wurde)[1]) sowie aus den physikalischen Eigenschaften, soweit sie sich aus dem Gemisch erschließen lassen[2]).

α-Naphthyldisulfid bei 260—270°.

Dauer des Erhitzens im geschlossenen Rohr 1½ Stunde. Das Reaktionsprodukt, ein dickflüssiges gelbes Öl, wird zunächst durch Schütteln seiner Chloroformlösung mit verdünnter Natronlauge von geringen Mengen einer sauren Substanz befreit. Daß das so gereinigte Produkt nicht einheitlich ist, geht aus dem Verhalten seiner alkoholischen Lösung hervor, welche beim Verdunsten farblose Nadeln neben einem gelben Öl abscheidet. Die Ermittlung seiner Zusammensetzung geschah ganz in der beim Phenyldisulfid angegebenen Weise durch Behandeln mit Zinkstaub, Alkohol und Salzsäure.

Erhalten α-Naphthylsulfid (Schmp. 106—107°), α-Naphthylmercaptan und Schwefelwasserstoff. Es liegt also auch hier sehr wahrscheinlich im wesentlichen ein nach der Gleichung

$$2\,C_{10}H_7.S_2.C_{10}H_7 = C_{10}H_7.S.C_{10}H_7 + C_{10}H_7.S_3.C_{10}H_7$$

entstandenes Gemisch von α-Naphthylmono- und -trisulfid vor.

p,p-Dithio-acetanilid bei 240°.

Wenn man Dithioacetanilid vom Schmp. 215° 2 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 240—250° erhitzt, so erhält man als Reaktionsprodukt eine gelbe amorphe Masse, welche etwas Schwefelwasserstoff und freie Essigsäure enthält.

---

[1]) Phenyldisulfid ist nicht in dem Gemisch vorhanden: es würde sich sofort durch seinen unangenehmen Geruch verraten.

[2]) Phenyltrisulfid ist nach Tröger und Hornung (Journ. f. prakt. Chem. [2] 60, 134) ein gelbes, leicht bewegliches Öl von schwachem Geruch.

Es wird behufs Isolierung des darin enthaltenen Monosulfids in starker Essigsäure gelöst und dann unter Zusatz von Aluminiumpulver und wenig Salzsäure längere Zeit gekocht. Die vom nicht verbrauchten Aluminium abfiltrierte Flüssigkeit wird hierauf mit viel Wasser und Kochsalz versetzt und der entstandene Niederschlag nach dem Abfiltrieren mit verdünnter Natronlauge bei 50° digiriert. Der hierbei ungelöst bleibende Anteil enthält das rohe *p,p*-Thioacetanilid, welches sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle leicht reinigen läßt. Der Schmelzpunkt wurde bei 206—210° gefunden; beim Verseifen mit kochender verdünnter Schwefelsäure entsteht das Merzsche Thioanilin vom Schmp. 108°.

Dithio-salicylsäure bei 280°.

Man erhitzt $1^1/_2$ Stunde lang im geschlossenen Rohr. Dasselbe öffnet sich nachher unter geringem Druck. Das feste Reaktionsprodukt wird zur Entfernung von anhaftenden Schmieren einmal aus verdünntem Aceton umkrystallisiert, wobei etwas unveränderte Dithiosalicylsäure unlöslich zurückbleibt. Die aus der Acetonlösung abgeschiedenen Krystalle extrahiert man wiederholt mit heißem Chloroform und erhält dadurch zwei Fraktionen, von denen die eine löslich, die andere unlöslich resp. sehr schwer löslich in Chloroform ist. Letztere besteht im wesentlichen aus

o,o-Diphenylsulfid-dicarbonsäure, $COOH.C_6H_4.S.C_6H_4.COOH$.

Das zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Rohprodukt schmilzt noch unscharf bei 217—221°. Zur vollständigen Reinigung wird dieses Produkt durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol auf dem Wasserbad in den Methylester umgewandelt, der in der üblichen Weise isoliert und, mehrfach aus verdünntem Alkohol krystallisiert, in weißen, gestreckten Blättchen vom Schmp. 81—82° erhalten wird.

Die durch Verseifen mit Natronlauge daraus hergestellte reine Dicarbonsäure zeigt jetzt den Schmp. 230—231°. Gut ausgebildete Nadeln, die in konzentrierter, schwefelsaurer Lösung außerordentlich starke, gelbgrüne Fluorescenz zeigen, so daß man noch Spuren der Verbindung mit konzentrierter Schwefelsäure nachweisen kann.

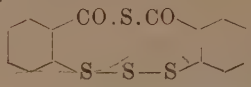
Die Verbindung ist unzweifelhaft identisch mit der von F. Mayer[1]) kürzlich auf anderem Wege hergestellten Diphenylsulfid-dicarbonsäure (Schmelzpunkt nach Mayer 229—230°; Methylester 84°). Zur Analyse diente ein bei 220° schmelzendes, also noch nicht ganz reines Präparat (bei 120° getrocknet).

---

[1]) Diese Berichte **43**, 589 [1910]. Meine Untersuchung der Säure war schon beendet, als die Mayersche Abhandlung erschien.

$C_{14}H_{10}O_4S$. Ber. C 61.31, H 3.65.
Gef. » 60.56, » 3.95.

Thioanhydrid der Trithiosalicylsäure,



Der eben erwähnte, in Chloroform lösliche Anteil läßt sich durch mehrfaches Krystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle rein erhalten. Man bekommt so eine durchaus einheitliche, in hellgelben Nadeln vom Schmp. 75 –76° krystallisierende Verbindung, deren Geruch an den des *o*-Nitrophenols erinnert. Sie ist unlöslich in Sodalösung und kalter Natronlauge. Kocht man sie jedoch 1/4 Stunde lang mit 10-proz. Natronlauge, so geht sie vollständig in Lösung. Durch Zusatz von Salzsäure wird nun reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt, gleichzeitig fällt eine in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Säure in farblosen Flocken aus (Schmp. ca. 300°).

Die Konstitution dieser Säure ergibt sich aus ihrem Verhalten beim Erwärmen mit Eisessig, Zinn und konzentrierter Salzsäure; sie geht dabei unter stetiger Schwefelwasserstoff-Entwicklung allmählich in Lösung, aus welcher sich, wenn der Prozeß beendet ist, durch Zusatz von Wasser und Kochsalz Thiosalicylsäure in ihrer farblosen Modifikation[1]) als einziges festes Reduktionsprodukt isolieren läßt.

Aus diesem Befund ergibt sich die Formel der schwer löslichen Säure (Schmp. ca. 300°) ungezwungen als die einer Trithiosalicylsäure:

$$COOH.C_6H_4.S_3.C_6H_4.COOH + H_4 = 2\,C_6H_4(SH).COOH + H_2S.$$

Da sie durch einen Verseifungsprozeß, welcher außerdem Schwefelwasserstoff liefert, aus der bei 75—76° schmelzenden Verbindung entstanden ist, muß letztere die oben angeführte Formel eines Thioanhydrids haben.

$C_{14}H_8S_4O_2$. Ber. C 50.0, H 2.38, S 38.07.
Gef. » 50.12, » 2.82, » 37.0.

In dieser Formel ist der mittlere Ring zehngliedrig. Daß derartige vielgliedrige Ringe existenzfähig sind, geht aus den Untersuchungen von Hinsberg und Kessler[2]), sowie Autenrieth und Beuttel[3]) hervor.

Da auch der siebengliedrige Ring des Diphensäureanhydrids beständig ist, sollte man schließen, daß der dazwischen liegende achtgliedrige Ring des Diphenylsulfid-dicarbonsäure-anhydrids gleichfalls

[1]) O. Hinsberg, diese Berichte **43**, 652 [1910].
[2]) Ann. d. Chem. **340**, 110. [3]) Diese Berichte **42**, 4346 [1909].

existenzfähig sei. Dies ist aber, wie Fr. Mayer[1]) angibt, nicht der Fall. Eine theoretische Begründung für dies merkwürdige Verhalten ist heute wohl kaum möglich.

Diphenylsulfid-*o*-carbonsäure, $C_6H_5.S.C_6H_4.COOH$.

In den Mutterlaugen der eben beschriebenen Verbindung finden sich kleine Mengen einer Säure vom Schmp. 166°, welche sich durch öftere Krystallisation aus verdünntem Alkohol rein erhalten läßt. Sie wurde durch direkten Vergleich mit einem von Hrn. Fr. Ullmann freundlichst überlassenen Präparat mit der Gräbeschen Diphenylsulfid-*o*-carbonsäure identifiziert. Die Säure ist im vorliegenden Fall offenbar durch Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure aus der eben beschriebenen Dicarbonsäure entstanden.

Dithiosalicylsäure-methylester bei 260—280°.

Es wurde $1^1/_2$ Stunden lang im geschlossenen Rohr erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird durch mehrstündiges Erwärmen mit 10-proz. Natronlauge und Alkohol verseift; dabei entsteht eine klare Lösung, aus welcher Salzsäure die durch die Verseifung gebildeten organischen Säuren ausfällt. Diese werden, um sie von anhaftenden Schmieren zu befreien, einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei meistens etwas Dithiosalicylsäure unlöslich zurückbleibt.

Die so gereinigten Säuren lassen sich durch heißes Chloroform ebenfalls in einen leicht löslichen und einen sehr schwer löslichen Anteil zerlegen. Dieser besteht aus der eben beschriebenen *o,o*-Diphenylsulfid-dicarbonsäure, während jener ein Gemisch von Methyl-thiosalicylsäure, $C_6H_4(SCH_3).COOH$, und wenig Gräbescher Diphenylsulfid-monocarbonsäure ist. Beide Bestandteile lassen sich durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol trennen, wobei die Gräbesche Säure in den Mutterlaugen bleibt.

Auch in diesem Falle hat demnach eine Wanderung von Schwefel stattgefunden, wie das Auftreten von Diphenylsulfid-dicarbonsäure (in dem ursprünglichen Reaktionsprodukt jedenfalls als Methylester vorhanden) beweist. Das abgewanderte Schwefelatom scheint wesentlich in schweflige Säure überzugehen, wenigstens läßt sich diese stets in dem Reaktionsprodukt nachweisen.

Ich bin der Firma Kalle & Co. in Biebrich für die Überlassung größerer Mengen von Thiosalicylsäure zu Dank verpflichtet.

Hr. Dr. G. Schöler hat mich auch bei diesen Versuchen bestens unterstützt.

Freiburg i. Br.

---

[1]) loc. cit.

295. J. D'Ans und W. Friederich: Synthese der Caroschen Säure und der Überschwefelsäure.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 2. Juni 1910.)

Wir haben versucht, durch einfache Umsetzungen mit reinem Wasserstoffsuperoxyd zu eindeutiger synthetischer Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd-Derivaten zu gelangen.

Reines 100-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd ist sehr leicht nach der schönen und einfachen Methode, die H. Ahrle[1]) im hiesigen Institut ausgearbeitet hat, darzustellen. Mercksches 30-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd wird zunächst destilliert (wir haben es vorgezogen, bis zu einem 88—90-prozentigen Wasserstoffsuperoxyd zu destillieren), der hochprozentige Destillationsrückstand wird durch starkes Abkühlen zum Krystallisieren gebracht und das reine Wasserstoffsuperoxyd durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreit.

Unsere ersten Versuche mit reinem Wasserstoffsuperoxyd galten der Synthese von Perphosphorsäuren, und wir haben zunächst auf dem Weg, welcher Ahrle[2]) zu einer Synthese der Caroschen Säure führte — Addition von reinem Wasserstoffsuperoxyd an Säureanhydride —, versucht, Perphosphorsäuren zu gewinnen.

Wir haben sowohl aus Phosphorpentoxyd als auch aus *m*-Phosphorsäure Perphosphorsäuren erhalten; es gelang uns aber nicht, sie in reinem Zustand zu bekommen, und so unterblieb vorläufig eine Veröffentlichung unserer Versuchsergebnisse. Vor einigen Wochen ist eine Arbeit von J. Schmidlin und P. Massini[3]) über denselben Gegenstand erschienen. Die Verfasser haben auf ganz analogem Wege wie wir ihre Perphosphorsäuren dargestellt, und ihre Versuchsresultate stimmen mit den unseren so weit überein, daß es uns überflüssig erscheint, unsere Ergebnisse mitzuteilen.

Die Addition von reinem Wasserstoffsuperoxyd an Säureanhydride führt allgemein nur bei Anhydriden zweibasischer Säuren ohne weiteres zu reinen Monopersäuren. Bei ein- (oder drei-)basischen Säuren bekommen wir, bei quantitativ verlaufender Reaktion, dagegen stets Gemische von Säuren und Persäuren.

Da haben wir einen anderen Weg zur Darstellung von Persäuren gesucht und gefunden. Säurehalogenide reagieren mit Wasser unter Bildung der entsprechenden Säuren. Diese Reaktion haben wir

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 139 [1909]; Dissertation, Darmstadt 1908.

[2]) loc. cit., S. 152. [3]) Diese Berichte **43**, 1162 [1910].

nun auf das Wasserstoffsuperoxyd übertragen, und in dieser ersten Mitteilung sei die Synthese der Caroschen Säure und die der Überschwefelsäure beschrieben.

Wir haben gefunden, daß Säurechloride, die mit Wasser energisch reagieren, auch mit reinem Wasserstoffsuperoxyd leicht zu reagieren vermögen unter Bildung der entsprechenden Persäuren, ohne daß dabei nennenswerte Mengen der auftretenden Salzsäure oxydiert würden.

Diese Reaktion haben wir zunächst zur Darstellung der Caroschen Säure angewandt.

Reine Chlorsulfonsäure, $HO.SO_2.Cl$, wird gut gekühlt und allmählich mit der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd (100-prozentig) versetzt. Nachdem die anfänglich recht lebhafte Salzsäure-Entwicklung vorüber ist, läßt man die Reaktionsmasse langsam wärmer werden und saugt die gelöste Salzsäure an der Pumpe ab. Ist alles richtig ausgeführt worden, so erstarrt die ganze Masse bald zu einem Krystallkuchen.

Die feste Säure läßt sich dann von der Mutterlauge am besten durch Zentrifugieren befreien. Durch vorsichtiges Umschmelzen kann sie weiter gereinigt werden. Die Carosche Säure krystallisiert sehr schön und schmilzt bei etwa $+45^0$ unter schwacher Zersetzung. In festem Zustande ist sie einige Tage haltbar, allerdings unter Verlust von aktivem Sauerstoff; je feuchter sie wird, desto rascher zersetzt sie sich. Bei der Zersetzung treten stets größere Mengen Ozon auf.

Die von der Caroschen Säure angegebenen Reaktionen konnten bestätigt werden.

Diese Synthese der Caroschen Säure durch Substitution des .Cl in der Chlorsulfonsäure durch den Rest des Wasserstoffsuperoxydes .O.OH unter Entwicklung von reiner Salzsäure bestätigt glänzend die von Baeyer und Villiger für die Carosche Säure begründete Konstitutionsformel $S\equiv\begin{cases}O.OH\\O_2\\OH\end{cases}$.

Carosche Säure reagiert mit einem weiteren Molekül Chlorsulfonsäure nach der Gleichung $H_2SO_5 + HSO_3Cl = H_2S_2O_8 + HCl$; es bildet sich Überschwefelsäure. Die Reaktion ist ganz analog der Bildung von Säureanhydriden aus Säuren und Säurechloriden.

Zur präparativen Darstellung der Überschwefelsäure geht man am besten direkt von der Chlorsulfonsäure aus und versetzt diese, genau wie zur Darstellung der Caroschen Säure, mit der für die Bildung von Überschwefelsäure berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd. Die Salzsäure-Entwicklung verläuft viel träger, allmählich krystallisiert $H_2S_2O_8$ aus. Überschwefelsäure schmilzt etwas oberhalb 60^0 unter schwacher Zersetzung. Sie ist monatelang haltbar; die Ab-

gabe von Sauerstoff verläuft sehr langsam, auch bei ihr gilt: je reiner, desto haltbarer.

Die Analysen der Caroschen Säure und der Überschwefelsäure wurden nach den üblichen Methoden ausgeführt: Wasserstoffsuperoxyd mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ direkt titriert; H_2SO_5 mit Jodkalium in schwach saurer Lösung, $H_2S_2O_8$ mit Jodkalium in stark salzsaurer Lösung in 24 Stunden zu Schwefelsäure unter Jodabscheidung umgesetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat titriert.

Es lassen sich leicht beide Säuren so weit rein darstellen, daß sie bei der Analyse einen Reinheitsgrad von bis zu 98% ergeben. Eine ganz schwache Zersetzung der Caroschen Säuren beim Lösen mit Eiswasser ist kaum zu vermeiden; die Überschwefelsäure wird beim Lösen stets zu einem beträchtlichen Betrag zu Caroscher Säure und Schwefelsäure hydrolytisch gespalten. Um sie als solche zu identifizieren, haben wir aus ihr in ätherischer Lösung mit Ammoniak das Ammoniumpersulfat dargestellt, das durch Umsetzen mit einem leicht löslichen Kaliumsalz das schwer lösliche Kaliumpersulfat ergab.

Die beschriebene Synthese der Überschwefelsäure bestätigt ohne weiteres die ihren Salzen zugeschriebene Formel. Wir können sie auffassen als ein Anhydrid der Caroschen Säure und Schwefelsäure.

Unsere Untersuchungen werden weitergeführt und erstrecken sich auf andere, auch organische Säurehalogenide. So bildet Wasserstoffsuperoxyd z. B. mit reinem Acetylchlorid Acetperoxyd resp. Peressigsäure.

Ausführlicher soll später alles zusammen mitgeteilt werden.

---

296. J. Tambor: Über vollständige Methylierung mit Dimethylsulfat.

(Eingegangen am 10. Juni 1910.)

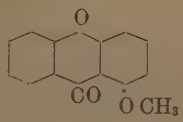
Die von Kostanecki[1]) festgestellte Tatsache, daß in der Gruppe der Oxyxanthone das der Carbonylgruppe benachbarte Hydroxyl mit Halogenalkyl und Alkali nicht ätherifizierbar ist, bestätigte sich nach den Untersuchungen von Graebe[2]) auch bei den Oxyanthrachinonen, und in der Klasse der Oxyflavone[3]) kehrte bisher ausnahmslos dieselbe Erscheinung wieder.

Bei dem Studium des Monoresorcin-phthaleins hat es sich, wie ich zeigen werde, ergeben, daß zweifellos auch *o*-Oxyketoncarbonsäuren der Regel von Kostanecki und Dreher folgen.

---

[1]) Diese Berichte **26**, 71 [1893]. [2]) Ann. d. Chem. **349**, 204 [1906].
[3]) Diese Berichte **26**, 2902 [1893]; **28**, 2309 [1895]; **41**, 789 [1908].

Nachdem es vor einiger Zeit Herzig und Hofmann[1]), sowie Waliaschko[2]) gelungen ist, das Morin und das Quercetin mit Dimethylsulfat und Natronlauge vollständig zu methylieren, kann ich heute an einigen Beispielen zeigen, daß sich mit demselben Reagens das 1-Oxyxanthon, die Resacetophenon-alkyläther, das Monoresorcinphthalein und die β-Resorcylsäure vollständig methylieren lassen, wenn man die partiell alkylierten Verbindungen einer nochmaligen, energischen Einwirkung von Dimethylsulfat und Alkali unterwirft.

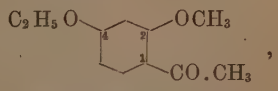
1-Methoxy-xanthon[3]), 

»Eine siedende alkoholische Lösung von 1 Mol. 1-Oxyxanthon wird mit 3 Mol. Dimethylsulfat und 2 Mol. in wenig Wasser gelöstem Ätznatron versetzt. Sobald die heftige Reaktion nachläßt, gibt man wieder dieselben Mengen Dimethylsulfat und Alkali hinzu. Es tritt abermals eine stürmische Reaktion ein, und sobald sich diese beruhigt, behandelt man die Lösung nochmals mit 8 Mol. Dimethylsulfat und 2 Mol. Ätznatron. Während des Methylierens muß die Lösung siedend heiß, und Dimethylsulfat stets im Überschuß vorhanden sein. Man läßt das Ganze erkalten und fällt den Äther mit viel Wasser aus.«

Das 1-Methoxyxanthon krystallisiert aus Alkohol in kleinen gelblichen Nädelchen, die bei 138° schmelzen und mit dem von Ullmann und Panchaud[4]) aus 2-Chlor-6-methoxybenzoesäure und Phenol dargestellten 1-Methoxyxanthon identisch sind.

$C_{14}H_{10}O_3$. Ber. C 74.34, H 4.43.
Gef. » 74.29, » 4.79.

Hr. O. Keller, der die Einwirkung von Dimethyl- und Diäthylsulfat auf die Resacetophenonäther untersuchte, konnte ohne Schwierigkeit die Dialkylderivate dieses Ketons erhalten. Das

2-Methoxy-4-äthoxy-acetophenon, 

,

entsteht, wenn man den Resacetophenon-monoäthyläther in heißer alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Dimethylsulfat und 2 Mol. Ätznatron schüttelt.

[1]) Diese Berichte **42**, 155 [1909]; Monatsh. f. Chem. **30**, 536 [1909].
[2]) Ebenda **42**, 726 [1909]. [3]) S. Ludwinowski, Dissert., Bern 1908.
[4]) Ann. d. Chem. **350**, 113 [1906].

Aus Alkohol zentimeterlange schneeweiße Nadeln. Schmp. 49°.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.21.
Gef. » 68.09, » 7.24.

2-Äthoxy-4-methoxy-acetophenon.

1 Mol. Päonol, 2 Mol. Diäthylsulfat, 2 Mol. Natronhydrat. Aus verdünntem Alkohol kleine, weiße Nädelchen, die bei 7° schmelzen.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.21.
Gef. » 68.05, » 7.26.

Resacetophenon-dimethyläther[1]).

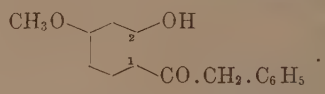
Entsteht quantitativ durch Methylierung des Päonols. Aus Alkohol weiße Nadeln. Schmp. 44°.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.66, H 6.66.
Gef. » 66.67, » 6.78.

Läßt man auf eine alkoholische Lösung des 1.3-Dioxy-desoxybenzoins in der Siedehitze 4 Mol. Dimethylsulfat und 4 Mol. Alkali einwirken, so konnte stets nur das

2-Oxy-4-methoxy-desoxybenzoin

erhalten werden:



Aus Alkohol lange weiße Nadeln. Schmp. 90°.

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74.38, H 5.78.
Gef. » 74.06, » 5.90.

Wird dieses nochmals mit 2 Mol. Dimethylsulfat und 2 Mol. Alkali methyliert, dann entsteht ohne Schwierigkeit das

2.4-Dimethoxy-desoxybenzoin,

das aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 56° erhalten wurde.

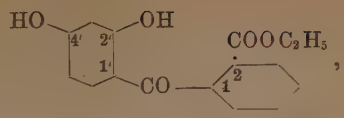
$C_{16}H_{16}O_3$. Ber. C 75.00, H 6.25.
Gef. » 75.13, » 6.46.

Methylierung des Monoresorcin-phthaleins.
(Bearbeitet von Hrn. A. Schürch.)

Zur Gewinnung von ganz reinem Monoresorcin-phthalein eignet sich am besten der nach der Methode von E. Fischer und A. Speier[2]) leicht erhältliche

[1]) Chem. Zentralbl. 1908, II, 608. [2]) Diese Berichte 28, 3253 [1895].

Monoresorcin-phthalein-äthylester,



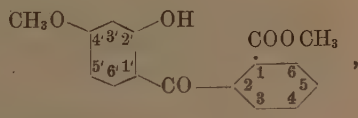
der aus verdünntem Alkohol in schwach gelben Nadeln krystallisiert, die bei 133° schmelzen.

$C_{16}H_{14}O_5$. Ber. C 67.13, H 4.89.
Gef. » 66.99, » 4.95.

Kocht man während 12 Stunden auf dem Wasserbade eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Monoresorcin-phthalein mit 2 Mol. Methyljodid und 2 Mol. Ätzkali, so entstehen 2 Körper, ein in Alkali unlöslicher und ein löslicher. Beide bilden in rohem Zustand eine zähe Masse, die nach längerem Stehen in der Kälte erstarrt.

Der in Alkali unlösliche Teil ist der

2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzoyl-benzoesäuremethylester[1]),



der, zweimal aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle krystallisiert, in farblosen Prismen vom Schmp. 103° erhalten wurde.

Der Körper ist in Soda unlöslich und liefert mit alkoholischer Natronlauge ein unlösliches, farbloses Natriumsalz.

$C_{16}H_{14}O_5$. Ber. C 67.13, H 4.89.
Gef. » 66.76, » 5.28.

Bei der Verseifung dieses Esters mit alkoholischer Kalilauge erhält man die

2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzoyl-benzoesäure.

Aus verdünntem Alkohol weiße Blättchen, die bei 164° schmelzen.

$C_{15}H_{12}O_5$. Ber. C 66.17, H 4.41.
Gef. » 66.04, » 4.61.

Diese Säure ist identisch mit der von Quenda[2]) als Methyläthersäure des Resorcinphthaleins beschriebenen, und die gleiche Verbindung erhielt W. H. Perkin[3]) aus der 2'.4'-Dimethoxy-2-benzoylbenzoesäure durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure.

Der bei der Methylierung mit Methyljodid erhaltene alkalilösliche Anteil krystallisierte aus verdünntem Alkohol in fast farblosen, kleinen

---

[1]) Nomenklatur, siehe Chem. Zentralbl. **1908**, I, 1701.
[2]) Beilstein, III. Aufl., Bd. II, 1972. [3]) Chem. Zentralbl. **1908**, I, 1700.

Nädelchen, die bei 163° schmolzen und deren Identität durch den Mischschmelzpunkt und durch die Analyse mit der

2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzoyl-benzoesäure

festgestellt wurde.

$C_{15}H_{12}O_5$. Ber. C 66.17, H 4.41.
Gef. » 66.20, » 4.57.

Bei der Äthylierung des Monoresorcinphthaleins mit Äthylbromid und Ätzkali entstehen wie bei der Methylierung die analogen Verbindungen:

2'-Oxy-4'-äthoxy-2-benzoyl-benzoesäureäthylester.

Aus verdünnten Alkohol schneeweiße Nädelchen vom Schmp. 78°. In Soda unlöslich, gibt mit alkoholischer Natronlauge ein unlösliches, weißes Natriumsalz.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.78, H 5.73.
Gef. » 68.57, » 6.00.

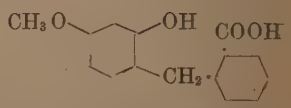
2'-Oxy-4'-äthoxy-2-benzoyl-benzoesäure.

Diese Säure, die auch durch Verseifung ihres Äthylesters erhalten wurde, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in sehr kleinen, farblosen Nädelchen vom Schmp. 173°.

$C_{16}H_{14}O_5$. Ber. C 67.13, H 4.89.
Gef. » 67.30, » 5.13.

Erhitzt man eine alkoholische Lösung der 2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzoylbenzoesäure mit 3 Teilen in Alkohol gelöstem Kalihydrat und etwas Zinkstaub über Nacht auf dem Wasserbade, so erhält man nach dem Verjagen des Alkohols und Ansäuern der mit Wasser verdünnten alkalischen Lösung mit Salzsäure die

2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzyl-benzoesäure;



diese krystallisiert aus Benzol in zu Rosetten vereinigten Nadeln, die bei 140° schmelzen.

$C_{15}H_{14}O_4$. Ber. C 69.77, H 5.42.
Gef. » 70.00, » 5.62.

Wird eine heiße alkoholische Lösung dieser Säure mit 3 Mol. Dimethylsulfat und 3 Mol. Ätzkali geschüttelt, so scheidet sich ein in Alkali unlösliches Öl ab, das, mit Alkali kurze Zeit erwärmt, in das Kaliumsalz der

2'.4'-Dimethoxy-2-benzyl-benzoesäure

übergeht. Die freie Säure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schneeweißen, verfilzten Nädelchen vom Schmp. 149°.

$C_{16}H_{16}O_4$. Ber. C 70.58, H 5.83.
Gef. » 70.90, 70.58, » 6.13, 6.32.

Erwärmt man diese Säure, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Phosphorpentachlorid und gießt die Lösung auf Eis, so erstarrt das gebildete

2′.4′-Dimethoxy-2-benzyl-benzoesäurechlorid

sofort und krystallisiert aus Chloroform-Ligroin in zu Warzen vereinigten, feinen, grünlichen Nädelchen, die bei 166° schmelzen.

$C_{16}H_{15}O_3Cl$. Ber. Cl 12.20. Gef. Cl 12.28.

Das Monorecorcin-phthalein läßt sich bei Anwendung von 3 Mol. Dimethylsulfat und 3 Mol. Alkali leicht und vollständig methylieren; es entsteht in guter Ausbeute der

2′.4′-Dimethoxy-2-benzoyl-benzoesäuremethylester,

der aus verdünntem Alkohol in schneeweißen Nädelchen vom Schmp. 100° erhalten wird.

$C_{17}H_{16}O_5$. Ber. C 68.00, H 5.30.
Gef. » 68.05, » 5.26.

Durch Verseifung wird dieser Ester in die

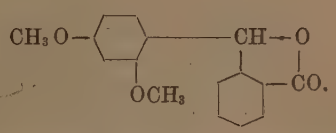
2′.4′-Dimethoxy-2-benzoyl-benzoesäure

übergeführt. Aus verdünntem Alkohol weiße Blättchen. Schmp. 164°.

$C_{16}H_{14}O_5$. Ber. C 67.13, H 4.89.
Gef. » 67.18, » 4.62.

W. H. Perkin und R. Robinson[1]) erhielten diese Verbindung aus Resorcindimethyläther und Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

2.4-Dimethoxyphenyl-phthalid,



Kocht man die 2′.4′-Dimethoxy-2-benzoyl-benzoesäure unter den von Kostanecki und Lampe[2]) angegebenen Bedingungen mit Zinkstaub und Alkali, so entsteht in guter Ausbeute das Phthalidderivat. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in verfilzten, weißen Nädelchen vom Schmp. 107°, deren verdünnte alkoholische Lösung bläulich fluoresciert.

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.11, H 5.18.
Gef. » 71.12, » 5.03.

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1908**, I, 1700. [2]) Diese Berichte **39**, 4017 [1906].

Führt man die Methylierung des Monoresorcin-phthaleins mit weniger als 3 Mol. Dimethylsulfat aus, so entsteht als Hauptprodukt der 2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzoylbenzoesäuremethylester, während sich im alkalischen Filtrate die Säure von Quenda in geringer Menge befindet.

Methylierung der β-Resorcylsäure.

Das Studium der Einwirkung von Dimethylsulfat auf die β-Resorcylsäure (*p*-Oxysalicylsäure) hat ergeben, daß mit Leichtigkeit die *p*-Methoxy-salicylsäure entsteht. Behandelt man diese nochmals energisch mit Dimethylsulfat und Alkali, so wird auch das in *o*-Stellung zur Carboxylgruppe befindliche Hydroxyl ätherifiziert. Beide Phasen der Reaktion lassen sich in eine einzige zusammenziehen.

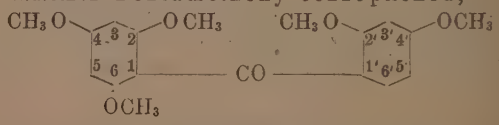
»Eine heiße alkoholische Lösung von 10 g β-Resorcylsäure versetze man mit 11 ccm Dimethylsulfat und 4.5 g in 18 ccm Wasser gelöstem Ätznatron. Diese siedend heiße Lösung behandelt man nochmals mit derselben Menge Alkali und Dimethylsulfat. Zur Verseifung von etwa gebildetem Ester wird das Ganze kurze Zeit mit Alkali erwärmt, mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Den abgesaugten Niederschlag behandelt man mit heißer Kalkmilch, wobei der β-Resorcylsäure-dimethyläther in Lösung geht«.

Die freie Dimethyläthersäure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schneeweißen Nädelchen vom Schmp. 108°, und diese sind identisch mit dem von Pechmann und Cohen dargestellten β-Resorcylsäuredimethyläther. Die Ausbeute beträgt 50 % der angewandten Säure.

Mit Phosphorpentachlorid läßt sich der β-Resorcylsäuredimethyläther in das Chlorid überführen, aber dessen Reindarstellung ist schwierig.

Wie Hr. E. Meier fand, läßt sich selbst das rohe β-Resorcylsäuredimethylätherchlorid mit Phenoläthern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Benzophenonderivaten kondensieren, und das aus Phloroglucintrimethyläther und Dimethyl-β-resorcylsäurechlorid erhaltene

2.4.6.2'.4'-Pentamethoxy-benzophenon,



besitzt Interesse, weil es mit dem Maclurin-pentamethyläther isomer ist.

Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schwach gelb gefärbten Blättchen vom Schmp. 138°.

$C_{18}H_{20}O_6$. Ber. C 65.06, H 6.02.
Gef. » 65.07, » 6.28.

Seine Leukoverbindung, die durch Reduktion des Ketons mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung gewonnen wurde, das

2.4.6.2'.4'-Pentamethoxy-benzhydrol,

krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Rhomboedern, die bei 104° schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle orange. Versetzt man die alkoholische Lösung mit 1 Tropfen reiner konzentrierter Salzsäure, so tritt sofort eine fuchsinrote Färbung auf.

$C_{18}H_{22}O_6$. Ber. C 64.67, H 6.58.
Gef. » 64.84, » 6.31.

2.4.2'.4'-Tetramethoxy-benzophenon.

Aus Alkohol schwach gelb gefärbte, mikroskopisch kleine Blättchen vom Schmp. 130°. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gelb.

$C_{17}H_{18}O_5$. Ber. C 67.54, H 5.96.
Gef. » 67.66, » 5.76.

3.4.2'.4'-Tetramethoxy-benzophenon.

Aus konzentriertem Alkohol gelbe, prismatische Nadeln; aus stark verdünntem Sprit hingegen kleine, weiße Blättchen. Beide Modifikationen schmelzen bei 124° und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

$C_{17}H_{18}O_4$. Ber. C 67.54, H 5.96.
Gef. » 67.88, » 6.05.

4.2'.4'-Trimethoxy-benzophenon.

Weiße Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 73—74°. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gelb.

$C_{16}H_{16}O_4$. Ber. C 70.57, H 5.88.
Gef. » 70.76, » 5.94.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

297. F. W. Semmler und B. Zaar: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Weiterer Abbau der Noreksantalsäure.)

(Eingegangen am 14. Juni 1910.)

In einer Mitteilung über den Abbau des α-Santalols zur Noreksantalsäure konnte der eine von uns [1]) zeigen, daß der ersten Spaltungsproduktreihe des α-Santalols, und zwar der Eksantalsäure und dem Eksantalal, die Bruttoformel $C_{12}H_{18}O_2$ resp. $C_{12}H_{18}O$ zukommt, daß hingegen die Noreksantalsäure die Bruttoformel $C_{11}H_{16}O_2$ besitzt. Von letzterer Verbindung ist als Derivat bisher nur das Silbersalz und der Methylester gewonnen worden. Es stand aber fernerhin fest, wie aus der Molekularrefraktion hervorging, daß der Noreksantalsäure-Reihe noch derselbe tricyclische Kern zukommt wie der Eksantal-Reihe und dem α-Santalol resp. dem α-Santalen selbst. Nichts war jedoch über diesen tricyclischen Kern bekannt, der sich zwar leicht spalten ließ in einen bicyclischen Kern, dessen Konstitution aber ebenfalls unbekannt war: so besitzen der Hydrochlor-eksantalsäuremethylester, die Dihydroeksantalsäure und deren Abkömmlinge diesen unbekannten bicyclischen Kern.

Es bot die Überlegung, daß in der Noreksantalsäure event. das Carboxyl nicht direkt am Kern sitzt, die Möglichkeit, diese Säure $C_{11}H_{16}O_2$ weiter abzubauen. Um diese Frage zu entscheiden, mußte man versuchen, über den Ester das tricyclische Noreksantalol, $C_{11}H_{18}O$, zu erhalten, von diesem aus das tricyclische Noreksantalal, $C_{11}H_{16}O$; steht nun im Noreksantalal der Aldehydgruppe benachbart eine CH_2- oder CH-Gruppe, so mußte sich nach Semmler das *enol*-Noreksantalal-acetat bilden lassen, das seinerseits durch Oxydation in eine Säure $C_{10}H_{14}O_2$ überzuführen ist. Säuren $C_{10}H_{14}O_2$ sind aber mehrere bekannt; event. lag nunmehr die Möglichkeit vor, die aus der Noreksantalsäure zu gewinnende nächst niedere Säure zu identifizieren.

Noreksantalsäure-methylester, $C_{12}H_{18}O_2$ und Noreksantalol, $C_{11}H_{18}O$ [2]).

10 g Noreksantalsäure-methylester werden in absolutem Alkohol gelöst und zu 20 g erwärmtem Natrium allmählich hinzugelassen. Nach beendigter Reaktion wird das überschüssige Natrium durch Zusatz von weiterem absoluten Alkohol zerstört; das Ganze wird in

[1]) F. W. Semmler, diese Berichte **43**, 1722 [1910].

[2]) Über die Formeln vergleiche nächste Abhandlung (S. 1893).

Wasser gegossen, ausgeäthert und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Man gewinnt 6 g Noreksantalol mit folgenden Eigenschaften:

$Sdp_{10.} = 114—117^0$, $d_{20} = 0.9958$, $n_D = 1.49049$ $[\alpha_D]_{100\,mm} = -0.7^0$

$C_{11}H_{18}O$. Mol.-Ref. Ber. 48.11. Gef. 48.23.

Für die Daten des Noreksantalsäuremethylesters wurden folgende Befunde festgestellt:

$Sdp_{10.} = 102—104^0$, $d_{20} = 1.0228$, $n_D = 1.47348$ $[\alpha_D]_{100\,mm} = -25.5^0$.

$C_{12}H_{18}O_2$. Mol.-Ref. Ber. 52.90. Gef. 53.24.

Noreksantalal, $C_{11}H_{16}O$.

10 g Noreksantalol, $C_{11}H_{18}O$, werden in ca. 100 g Benzol gelöst und zu einer Lösung von 10 g $K_2Cr_2O_7$ und 12.5 g H_2SO_4 in 100 g Wasser hinzugelassen. Nach $1^1/_4$-stündigem kräftigem Schütteln und zeitweiligem Erwärmen im Wasserbade bei ca. 60^0 ist vollständige Grünfärbung eingetreten. Der Aldehyd wurde mit Wasserdampf abgeblasen, das Destillat ausgesalzen und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers zeigte er:

$Sdp_{11.} = 92—94^0$, $d_{20} = 0.9964$, $n_D = 1.48301$, $[\alpha_D]_{100\,mm} = -30.8^0$.

Ausbeute ca. 60 %.

$C_{11}H_{16}O$. Mol.-Ref. Ber. 46.71. Gef. 47.00.

Schmp. des Semicarbazons = 224^0.

0.1122 g Sbst.: 18.6 ccm N (23.5°, 763 mm).

$C_{12}H_{19}ON_3$. Ber. N 19.00. Gef. N 18.76.

enol-Noreksantalal-acetat, $C_{11}H_{15}(O.COCH_3)$.

10 g Aldehyd, $C_{11}H_{16}O$, werden mit 20 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht, nach vollendeter Reaktion in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Soda gewaschen usw. Indem man im Vakuum einen kleinen Vorlauf wegnimmt, destillieren ca. 60 % unter einem Druck von 10 mm bei 110—113°.

$d_{20} = 1.0270$, $n_D = 1.48374$, $[\alpha_D]_{100\,mm} = -25.6^0$.

$C_{17}H_{18}O_2$. Mol.-Ref. Ber. 57.04. Gef. 57.36.

Hieraus ist zu folgern, daß in der Tat neben der Aldehydgruppe eine CH_2- oder CH-Gruppe stehen muß, da sonst eine Gewinnung des Esters nicht möglich wäre unter Beibehaltung desselben Systems. Über die Frage nach der Natur der der CHO-Gruppe benachbart stehenden Gruppe mußte eine Oxydation mit $KMnO_4$ Aufklärung geben. Steht eine CH_2-Gruppe benachbart, so mußte bei der Oxydation eine Säure $C_{10}H_{14}O_2$ entstehen; liegt aber eine CH-Gruppe vor, so war die Bildung eines Ketons $C_{10}H_{14}O$ vorauszusehen.

Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, und Teresantalol, $C_{10}H_{16}O$.

4 g *enol*-Acetat werden in Aceton unter Zusatz von etwas Wasser gelöst, dazu allmählich gepulvertes Kaliumpermanganat ($3^1/_2O$) hinzugesetzt. Nach vollendeter Oxydation wird mit Wasserdampf abgeblasen, vom Manganschlamm abgesaugt und das Filtrat unter Einleiten von Kohlensäure eingeengt. Nach dem Absaugen wird vorsichtig unter Eiskühlung mit H_2SO_4 angesäuert, wobei die Säure fest ausfällt. Ist dies nicht der Fall, so muß man sie ausäthern, worauf sie nach dem Absieden des Äthers alsbald zurückbleibt. Schmp. 156°, mit Teresantalsäure tritt keine Depression ein. Zur weiteren Charakterisierung wurde über das Silbersalz der Methylester dargestellt, der ein Volumgewicht von 1.031 zeigte. Bei der Reduktion dieses Esters mit Natrium und Alkohol in der üblichen Weise wurde ein Alkohol $C_{10}H_{16}O$ gewonnen, der den charakteristischen Geruch des Teresantalols zeigte, beim Sublimieren die prachtvollen zollangen Nadeln dieses Alkohols lieferte, den Schmp. 114° aufwies und mit Teresantalol, dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei 114° liegt, keine Schmelzpunktdepression ergab.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Die Noreksantalsäure, $C_{11}H_{16}O_2$, läßt sich über den Ester in den Alkohol, das Noreksantalol, $C_{11}H_{18}O$, überführen; letzterer liefert einen tricyclischen Aldehyd Noreksantalal, $C_{11}H_{16}O$, der seinerseits ein *enol*-Acetat gibt.

2. Dieses *enol*-Acetat liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die tricyclische Säure $C_{10}H_{14}O_2$, die sich als identisch erwies mit der Teresantalsäure.

3. Durch diesen Abbau zur Teresantalsäure, die 10 Kohlenstoffatome aufweist, ist von neuem bewiesen, daß der Noreksantalsäure-Reihe 11 Kohlenstoffatome zukommen, dagegen der Eksantalsäure-Reihe 12 Kohlenstoffatome. Letztere Reihe ist das erste Spaltungsprodukt des α-Santalols; in allen 3 Reihen ist der tricyclische Kern erhalten geblieben, genau so wie er ursprünglich im tricyclischen α-Santalol vorhanden ist.

Breslau, Technische Hochschule, im Juni 1910.

298. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Konstitution der α-Santalol- und α-Santalen-Reihe: Die Konstitution der Sesquiterpenalkohole und Sesquiterpene.)

(Eingegangen am 14. Juni 1910; vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.)

Um die Konstitution des »Santalols« aufzuklären, habe ich seit ungefähr zehn Jahren [1]) den Abbau dieser zur Sesquiterpenreihe gehörigen Alkoholreihe eingehend studiert. Als große Schwierigkeit stellte sich u. a. die Tatsache entgegen, daß das »Santalol« nicht einheitlicher Natur ist, sondern aus mindestens zwei Alkoholen besteht, denen beiden wahrscheinlich die Bruttoformel $C_{15}H_{24}O$ zukommt. Alle Versuche, die bisher unternommen wurden, um eine Trennung dieser Alkohole herbeizuführen, sind als gescheitert zu betrachten. Der erste Trennungsversuch ging zunächst davon aus, daß man das Rohsantalol, wie man es bei der Destillation des Sandelholzöls mit Wasserdämpfen gewinnt, bei gewöhnlichem Druck und im Vakuum zu trennen versuchte. Schon hierbei stellt sich heraus, daß außer dem »Santalol« im Rohöl noch eine ganze Anzahl verschiedener chemischer Verbindungen vorhanden ist, wenn auch nur quantitativ zurücktretend. Aber immerhin konnte man durch fraktionierte Destillation Anteile ausscheiden, die vermuten ließen, daß im »Santalol« im wesentlichen nur zwei Alkohole vorkommen, die beide wahrscheinlich die Bruttoformel $C_{15}H_{24}O$ besitzen. Der niedriger siedende Alkohol wurde α-Santalol, der höher siedende β-Santalol genannt.

Einen Fortschritt bedeutete es alsdann, als man das »Santalol« nach der Phthalestersäure-Methode zu trennen versuchte. Es stellte sich aber heraus, daß beide Santalole mit Leichtigkeit Phthalestersäuren geben. Hieraus ist zu folgern, daß beide Santalole primäre Alkohole sind. Aber auch diese Erkenntnis brachte keine Trennung der beiden Alkohole, wenn sie auch gestattete, die beiden Santalole auf diese Weise von den übrigen Bestandteilen des Sandelholzöls zu trennen. Durch nunmehrige fraktionierte Destillation der Santalole, wie sie nach der Regenerierung aus den Phthalestersäuren gewonnen wurden, konnte eine leidliche Trennung der Santalole bewirkt werden. Es sei an dieser Stelle nur erwähnt — ausführlicher werde ich späterhin darauf zurückkommen —, daß das α-Santalol sich auch jetzt in den ersten Fraktionen anreicherte, während das β-Santalol ca. 10° höher siedete.

Durch Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat und Ozon konnte ich, nachdem alle Versuche zur vollständigen Trennung der beiden

[1]) Über die einzelnen Abhandlungen vergl. die voranstehende Abhandlung, ferner diese Berichte **43**, 445, 1722 [1910].

Santalole gescheitert waren, feststellen, daß sich die beiden Santalole gegen diese Oxydationsmittel verschieden verhalten. Zu diesen Oxydationsversuchen hatte mich die Überlegung geführt, daß vielleicht in den Santalolen teilweise tricyclische Verbindungen enthalten sind, da die Molekularrefraktion darauf hindeutete. In der Tat ergab nun die Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Säure $C_{12}H_{18}O_2$, die tricyclisch war, und die Oxydation mit Ozon den zugehörigen Aldehyd $C_{12}H_{18}O$; erstere Säure wurde Eksantalsäure, letzterer Aldehyd Eksantalal genannt. Gegen Oxydationsmittel waren beide Verbindungen verhältnismäßig beständig, so daß ihrer Bruttoformel nach beide einem tricyclischen System angehören mußten. Mit dieser Auffassung stimmte auch die Molekularrefraktion überein, die zwar ein Inkrement für die einzelnen Verbindungen und Derivate ergab, das aber zu gering war, als daß eine doppelte Bindung in Frage kommen konnte.

Da nun die Molekularrefraktion des Rohsantalols, wie man es durch Regenerierung aus den Phthalestersäuren gewinnt, bedeutend größer ist als ein einfach ungesättigter tricyclischer Alkohol $C_{15}H_{24}O$ verlangt, so muß mit Gewißheit gefolgert werden, daß außer dem einfach ungesättigten tricyclischen Santalol $C_{15}H_{24}O$ noch ein zweifach ungesättigter bicyclischer Alkohol $C_{15}H_{24}O$ vorhanden sein muß. Wenn wir davon absehen, daß dreifach ungesättigte monocyclische resp. vierfach ungesättigte aliphatische Alkohole nicht zugegen sind. Gegen das Vorhandensein derartiger Verbindungen in größerer Menge spricht das Volumgewicht des Santalols. Es fragt sich nun, in welchem Santalol der tricyclische Alkohol und in welchem Santalol das bicyclische Santalol vorliegt. Aus früheren Erfahrungen in der Tanaceton-Reihe folgerte ich, daß das tricyclische Santalol wahrscheinlich niedriger siedet, daß also das α-Santalol tricyclisch sein muß, während das höher siedende β-Santalol zweifach ungesättigt und bicyclisch sein muß. Mit dieser Auffassung stimmte nun die Untersuchung der niedriger und höher siedenden Fraktionen, durch ca. 20-malige langsame Fraktionierung erhalten, überein. So zeigte eine Fraktion vom $Sdp_{10.} = 159—160^0$ folgende Daten:

$$d_{20} = 0.978,\ n_D = 1.498,\ [\alpha_D]_{100} = +1^0;$$

dagegen konnten für eine Fraktion $Sdp_{10.} = 167—168^0$ folgende Daten ermittelt werden:

$$d_{20} = 0.9715,\ n_D = 1.509,\ [\alpha_D]_{100} = -42^0;$$

für alle dazwischen liegenden Fraktionen stellte sich heraus, daß der Siedepunkt allmählich ansteigt, während das Volumgewicht abnimmt, der Brechungsexponent ansteigt und die Polarisation von der Rechtsdrehung in die Linksdrehung übergeht und ansteigt. Berechnet man

nun die Molekularrefraktion aus den einzelnen Fraktionen, so ergibt sich, daß die niedrig siedenden Fraktionen tricyclisch einfach ungesättigt, die höher siedenden Fraktionen dagegen zweifach ungesättigt bicyclisch sind.

Aus diesem Grunde ist das α-Santalol ein tricyclischer, einfach ungesättigter, primärer Alkohol $C_{15}H_{24}O$, während das β-Santalol ein bicylischer, zweifach ungesättigter, primärer Alkohol $C_{15}H_{24}O$ ist. Inwieweit jedoch das α-Santalol und β-Santalol einheitliche Körper sind, muß durch weitere Versuche bestätigt werden. Unwahrscheinlich ist chemische Verschiedenheit in jeder einzelnen Reihe; wahrscheinlich haben wir jedoch auf physikalische Isomerie Rücksicht zu nehmen, jedoch ist die Entscheidung dieser Frage nicht so notwendig.

Mit meiner Auffassung über die Natur der beiden Santalole als tricyclische und bicyclische Alkohole stimmt auch das Oxydationsergebnis überein. Die besten Ausbeuten an tricyclischer Eksantalsäure resp. an tricyclischem Eksantalal liefern die niedrigsiedenden Fraktionen mit kleinen Brechungsexponenten, schwacher Polarisation und höherem Volumgewicht. Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß das α- und β-Santalol in genetischem Zusammenhange stehen, indem das tricyclische α-Santalol durch Invertierung in das bicyclische β-Santalol übergeführt werden kann, wobei ein Ring gesprengt und dadurch eine doppelte Bindung geschaffen wird; ich fasse einen derartigen Übergang auf, wie ich es analog nachgewiesen habe für den Übergang von Tanaceton in Carvotanaceton. Jedoch alle Versuche, eine derartige Invertierung durch höhere Temperatur auszuführen, schlugen fehl, während doch auf diese Weise Pinen in Limonen und Tanaceton in Carvotanaceton übergeführt werden können. Aber hieran mochte wohl das tricyclische System schuld sein, wodurch das Ringsystem vielleicht stabiler sein wird. Beim Sabinen haben wir ferner Stabilität gegenüber dem Tanaceton, obgleich beide zum selben Ringsystem gehören. Jedoch läßt sich die Aufsprengung eines Ringes des α-Santalols und seiner Derivate mit der größten Leichtigkeit durch Säuren ausführen.

Bei dieser Invertierung des α-Santalols durch Säuren tritt uns aber alsbald eine zweite Schwierigkeit entgegen; es wird nämlich nicht nur ein Ring aufgesprengt, sondern die Säure lagert sich auch an die Doppelbindung an, und unter Abspaltung von Säure in anderem Sinne als Anlagerung erfolgt, wird ein neuer Ring geschaffen. Mit anderen Worten, es tritt Systemwechsel ein, so daß auf diese Weise eine Überführung der α-Santalol-Reihe in die β-Reihe unter teilweiser Invertierung statthaben kann.

Dagegen läßt sich mit mehr Erfolg eine Überführung der tricyclischen Eksantalsäure und ihrer Derivate in ungesättigte bicyclische Verbindungen vornehmen. Aber ein Abbau dieser bicyclischen Verbindungen resp. ihre Identifizierung mit bekannten Verbindungen ließ sich nicht ausführen. Es blieb demnach nichts weiter übrig, als zu versuchen, ob es nicht möglich sei, die Eksantalsäure, $C_{12}H_{18}O_2$, weiter abzubauen. Alle Oxydationsmittel, die angewandt wurden, um eine eventuell vorhandene längere Seitenkette abzuoxydieren, schlugen fehl, da die Oxydation bei keinem bestimmten Punkte stehen bleibt. Mehr Erfolg versprach der Ausgang vom zugehörigen Aldehyd Eksantalal. Wie nun in früheren Mitteilungen experimentell nachgewiesen ist, gelang es auf diesem Wege, durch allmählichen Abbau zur Teresantalsäure zu gelangen. Die Konstitution der Teresantalsäure habe ich aber früher bereits in einwandfreier Weise nachgewiesen, so daß damit auch die Konstitution der Eksantalsäure gegeben ist.

Man könnte noch in Zweifel sein, ob in der Teresantalsäure, also auch in der Eksantalsäure, der Campher-Typus oder Camphen-Typus vorliegt. (Die Formeln vergleiche weiter unten.) Die Bildung des Santens, C_9H_{14}, läßt sich aus beiden Annahmen erklären. Folgende Überlegung gibt uns aber ein Hilfsmittel an die Hand, um diese Frage für die Annahme des Campher-Typus zu entscheiden. Ich hatte früher bereits die Möglichkeit ins Auge gefaßt (l. c.), daß die Teresantalsäure auch identisch sein könnte mit der Dehydrocamphenilansäure[1]). Jedoch steht dem entgegen der um ca. 10° höhere Schmelzpunkt der Teresantalsäure. Aber da die Dehydrocamphenilansäure optisch-inaktiv ist, so konnte dieser niedrigere Schmelzpunkt durch die Inaktivität bedingt sein; doch ergab ein kombinierter Schmelzpunkt eine Depression. Außerdem stellte sich heraus, was an anderer Stelle ausführlich gezeigt werden wird, daß die Derivate der beiden Säuren verschieden sind. So siedet z. B. der Dehydrocamphenilensäure-methylester ca. 12° höher ($Sdp_{14.} = 98°$), als der Teresantalsäure-methylester ($Sdp_{14.} = 86°$) und hat den Schmp. 45.5°, während der letztere Ester flüssig ist. Nun könnte man mit Bredt[2]) annehmen, daß das tricyclische System der Dehydrocamphenilansäure ein anderes ist, als ich annehme; jedoch kann ich mich der viele Gründe für sich habenden Bredtschen Ansicht aus verschiedenen chemischen Gründen nicht anschließen, wie ich späterhin ausführlich auseinander setzen werde. Aber die Teresantalsäure ist sicherlich auch chemisch verschieden von der Dehydrocamphenilansäure, wie aus der leichten Bildung des Santens, C_9H_{14}, hervor-

---

[1]) Die Dehydrocamphenylansäure verdanke ich der großen Liebenswürdigkeit des Hrn. Geheimrat Bredt.

[2]) Chem.-Ztg. **1909** resp. **1910**.

geht, das wiederum chemisch verschieden ist vom Camphenilen, C_9H_{14}. Ich möchte mich aus allen diesen Gründen dafür entscheiden, daß die Eksantal- und Teresantalsäure zum Campher-Typus und nicht zum Camphen-Typus gehören. Aber diese ganze Frage ist zunächst von untergeordneter Bedeutung; jedenfalls gehört die Teresantalsäure und mit ihr die Eksantalsäure zum bicyclischen Pentoceantypus, der fähig ist, eine Brückenbindung zu bilden.

Kann demnach aus diesen Gründen ein Zweifel über die Zugehörigkeit der Eksantalsäure nicht bestehen, so ist noch das Verhältnis der Eksantalsäure zum α-Santalol selbst aufzuklären. Eine verschiedene Ansicht über die Lage der doppelten Bindung in der Seitenkette kann nicht bestehen, wie aus der Oxydation mit Ozon hervorgeht; dieses Oxydationsmittel greift die doppelte Bindung direkt an, also muß die doppelte Bindung von C_{12} nach C_{13} gehen. Es sind demnach noch 3 Kohlenstoffatome und die primäre Hydroxylgruppe unterzubringen. Theoretisch liegen zwei Möglichkeiten vor, indem wir es entweder mit einer Isopropylgruppe oder *n*-Propylgruppe zu tun haben. Im ersteren Falle würde die Doppelbindung benachbart der primären Alkoholgruppe stehen, im zweiten Falle in β,γ-Stellung. Nun konnte ich früher nachweisen, daß bei der Behandlung des α-Santalols mit alkoholischem Kali in der Bombe in sehr guter Ausbeute Eksantalol, $C_{12}H_{20}O$, entsteht; wir haben hier also eine analoge Spaltung wie beim Geraniol und auch teilweise beim Zimtalkohol. In beiden letzteren Fällen steht der primären Alkoholgruppe die doppelte Bindung benachbart. Jedoch auch andere Gründe sprechen dafür, daß eine Isopropylgruppe in α-Santalol und α-Santalen vorliegt. Auch diese untergeordnete Frage wird an anderer Stelle zur Entscheidung gebracht werden.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate:

1. Das niedriger siedende α-Santalol ist dem höher siedenden β-Santalol gegenüber einfach ungesättigt tricyclisch, während letzteres zweifach ungesättigt bicyclisch ist.

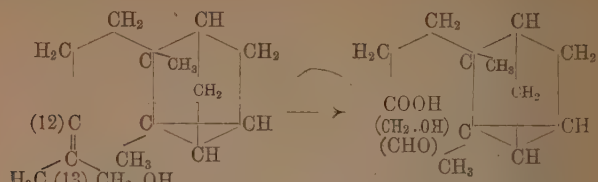
2. Die Eksantalsäure, $C_{12}H_{18}O_2$, ist ein Derivat der Teresantalsäure, also auch das α-Santalol ein Derivat der letzteren.

3. Wenn aber das Santalen resp. das α-Santalol ein Derivat der Teresantalsäure ist, die ihrerseits[1]) dem Campher-Typus angehört, so ist damit die Konstitution eines Teils der Sesquiterpene resp. der Sesquiterpenalkohole erwiesen: ein Teil der Sesquiterpene resp. Sesquiterpenalkohole leitet sich vom Campher-Typus ab.

---

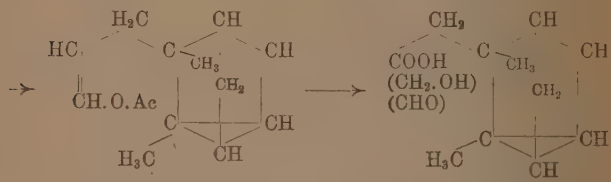
[1]) Über den Abbau der Teresantalsäure vergl. Semmler und Bartelt, diese Berichte **41**, 385, 866 [1908].

Zum besseren Verständnis lasse ich die Formeln obiger Verbindungen folgen:



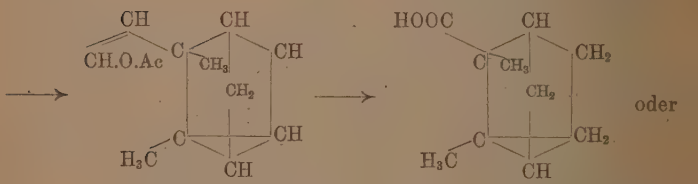
α-Santalol und α-Santalen

Eksantalsäure, $C_{12}H_{18}O_2$
Eksantalol, $C_{12}H_{20}O$
Eksantalal, $C_{12}H_{18}O$



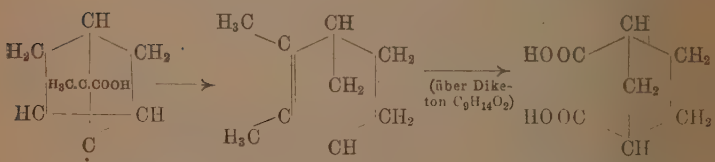
enol Eksantalal-acetat

Nor-Eksantalsäure, $C_{11}H_{18}O_2$
Nor-Eksantalol, $C_{11}H_{18}O$
Nor-Eksantalal, $C_{11}H_{16}O$



enol-Nor-Eksantalalacetat

Teresantalsäure (Camphen-Typus)



Teresantalsäure (Campher-Typus)

Santen, C_9H_{14}

Cis-1.3-Pentamethylendicarbonsäure, Schmp. 121°

Breslau, Technische Hochschule, Mitte Juni 1910.

299. G. Schultz und Oskar Löw: Über das Verhalten von *o*-Nitro-*p*-kresol zu Schwefelsäure. II.

(Eingeg. am 6. Juni 1910; mitgeb. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

β-Acetyl-acrylsäure.

In einer früheren Mitteilung[1]) berichteten wir über das Spaltungsprodukt des *o*-Nitro-*p*-kresols durch rauchende Schwefelsäure.

Im Laufe unserer Untersuchungen ergab sich, daß verdünnte Schwefelsäure weder in der Kälte, noch auf siedendem Wasserbade auf das *o*-Nitro-*p*-kresol reagiert; konzentrierte, englische Schwefelsäure wirkt hingegen bei Wasserbad-Temperatur heftig auf den Nitrokörper ein, so daß man, um Verkohlung und ein explosives Herausschleudern der Schwefelsäure zu vermeiden, das Nitrokresol in kleinen Portionen in die auf dem Wasserbade erhitzte Schwefelsäure eintragen muß. Das hierbei entstandene Spaltungsprodukt ist identisch mit dem mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte erhaltenen.

Die besten Ausbeuten erhielten wir nach folgendem Verfahren:

100 g reines *o*-Nitro-*p*-kresol wurden, in kleinen Portionen, in 400 g auf dem Wasserbad erwärmtes Monohydrat oder englische Schwefelsäure innerhalb zweier Stunden eingetragen und öfters gut umgeschüttelt; dann wurde das Reaktionsgemisch noch etwa eine halbe Stunde erwärmt, wobei eine lebhafte Entwicklung von schwefliger Säure und Kohlendioxyd zu bemerken war. Dann wurde das Reaktionsprodukt auf ca. 500 g Eis gegossen; es entstand eine klare, dunkelrote Lösung, welche durch Filtrieren von Flocken unveränderten Nitrokresols getrennt wurde.

Die Isolierung der entstandenen Produkte geschieht am besten durch Extraktion mit Äther in dem Extraktionsapparate von Pip. Die wäßrige Lösung des Sulfierungsgemisches wird durch Äther solange extrahiert, bis der abfließende Äther nicht mehr gelb gefärbt erscheint. Der braune ätherische Auszug wird durch Destillation vom Äther befreit und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Aus der wäßrigen Lösung krystallisierten zwei, sich durch ihr spezifisches Gewicht und ihre Löslichkeit in Wasser unterscheidende Körper. Der spezifisch schwerere und in Wasser leichter lösliche Körper entstand in überwiegender Menge und ist identisch mit dem Spaltungsprodukte des *o*-Nitro-*p*-kresols durch rauchende Schwefelsäure[2]). Der oftmals aus Alkohol umkrystallisierten Substanz kommt die Formel $C_5H_6O_3$ zu.

0.2293 g Sbst.: 0.4450 g CO_2, 0.1103 g H_2O.

$C_5H_6O_3$. Ber. C 52.62, H 5.26.
Gef. » 52.93, » 5.39.

Der erhaltene Körper ist mit der

β-Acetyl-acrylsäure, $CH_3.CO.CH:CH.COOH$,

identisch; durch die saure Reaktion, die Entwicklung von Kohlendioxyd mit Sodalösung und die Bildung eines Äthylesters (beim Er-

[1]) Diese Berichte **42**, 577 [1909]. [2]) Diese Berichte **40**, 4324 [1907].

hitzen mit absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure) vom Sdp. 206°, durch die Analyse desselben und durch die Titration der Säure ergab sich die Anwesenheit einer Carboxylgruppe, durch die Bildung eines Monosemicarbazons und eines Phenylhydrazons (in ätherischer Lösung) vom Schmp. 158° (rasch erhitzt) die Anwesenheit einer Carbonylgruppe. Das Verhalten gegen Brom und gegen Kaliumpermanganat und Soda deutete auf eine ungesättigte Verbindung.

Zum Vergleiche wurde die Acetylacrylsäure synthetisch aus Monobrom-lävulinsäure[1]) dargestellt. Es ergab sich Übereinstimmung der Krystalle in Bezug auf Habitus (Rhomben vom Kantenwinkel 80° und 100°) und auf optische Auslöschung (schief), in Bezug auf Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (125°), Schmelzpunkt des Phenylhydrazons (158°, 160°), Siedepunkt des Äthylesters (206°). Die Löslichkeit ist eine gleiche, nur in Äther löst sich die synthetisch gewonnene Säure etwas leichter.

In unserer vorhergehenden Mitteilung[2]) veröffentlichten wir bereits die Gleichung, nach welcher die Aufspaltung vor sich geht.

Die Ausbeute beträgt 50 g, das sind 61.5 % der Theorie.

β-Acetyl-α-nitro-acrylsäure (?).

Neben der Acetylacrylsäure entstand in geringer Menge (aus 100 g *o*-Nitro-*p*-kresol 0.3—0.4 g) ein spezifisch leichterer Körper, der durch fraktionierte Krystallisation von der Acetylacrylsäure getrennt und durch Kochen seiner wäßrigen Lösung mit Tierkohle in Form weißer, sich verfilzender Nädelchen erhalten werden kann. Er ist in Alkohol, heißem Wasser, Eisessig, Essigester, Aceton, Äther leicht, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol schwer löslich und schmilzt bei 206—207° unter Zersetzung. Der Körper weist elektrische Eigenschaften auf und läßt sich aus diesem Grunde schlecht pulvern. Er ist stickstoffhaltig, weist jedoch keinen Schwefelgehalt auf. Der geringen Ausbeute, der schlechten und schwierigen Reinigung und seiner elektrischen Eigenschaften wegen, welch letztere das Zerkleinern erschwerten, konnten bei der Analyse nur Annäherungswerte gefunden werden.

0.1689 g Sbst.: 0.2369 g CO_2, 0.0743 g H_2O. — 0.1194 g Sbst.: 9.2 ccm N (23.5°, 770 mm).

$C_5H_5O_5N$. Ber. C 37.73, H 3.10, N 8.80.
Gef. » 38.24, » 4.88, » 8.78.

---

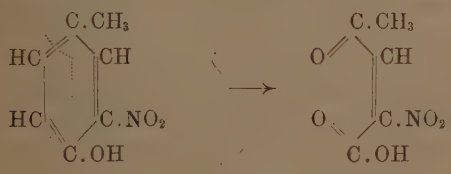
[1]) Ann. d. Chem. **264**, 246. [2]) s. a. a. O.

Bariumsalz: rosa gefärbte, seidenglänzende Blättchen.

0.0884 g Sbst.: 0.0444 g $BaSO_4$.

$(C_5H_4O_5N)_2Ba$. Ber. Ba 30.26. Gef. Ba 29.57.

Reaktion und Salzbildung weisen auf eine Carboxylgruppe (es wurden außer dem Barium- noch das Natrium-, Kupfer- und Silbersalz dargestellt), die Hydrazonbildung auf eine Ketogruppe hin; der Körper addiert Brom und ist vielleicht mit der β-Acetyl-α-nitro-acrylsäure identisch:



(?).

3-Nitro-4-kresol-5-sulfosäure.

Aus dem durch Äther extrahierten Sulfierungsgemisch läßt sich durch Neutralisieren mit Bariumcarbonat noch ein kleiner Teil Acetylacrylsäure in Form seines leicht löslichen, amorphen Bariumsalzes gewinnen. Der abgenutschte Bariumsulfat-Rückstand weist eine orange Farbe auf, welche auch durch zehnmaliges Auskochen mit Wasser nicht zu entfernen ist. Durch Ausziehen mit heißer Salzsäure, Eindampfen des Auszuges zur Trockne und Extrahieren mit Alkohol läßt sich in geringer Menge (0.7 g) ein in gelben, durchsichtigen Nadeln krystallisierender, Stickstoff und Schwefel enthaltender Körper, das Ammoniumsalz der 3-Nitro-4-kresol-5-sulfosäure,

$$C_6H_2(\underset{1}{CH_3})(\underset{3}{NO_2})(\underset{4}{OH})(\underset{5}{SO_3.NH_4}),$$

gewinnen.

Der Körper wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisiert.

0.1766 g Sbst.: 0.2196 g CO_2, 0.0697 g H_2O. — 0.1492 g Sbst.: 14.8 ccm N (22.5°, 767 mm). — 0.2006 g Sbst.: 0.1859 g $BaSO_4$.

$C_7H_{10}O_6N_2S$. Ber. C 33.6, H 4.00, N 11.20, S 12.80.
Gef. » 33.91, » 4.39, » 11.30, » 12.72.

Beim Erhitzen mit wäßrigen Alkalien entwickelt der Körper Ammoniak; dieses wurde in titrierter Schwefelsäure aufgefangen.

0.2356 g Sbst.: 0.0159 g NH_3.

$C_6H_2(CH_3)(NO_2)(OH)(SO_3.NH_4)$. Ber. NH_3 6.80. Gef. NH_3 6.75.

Das Ammoniumsalz ist in Wasser, Methyl- und heißem Äthylalkohol, ferner in Eisessig leicht, in Äther, Aceton, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol schwer löslich. Beim Erhitzen verknistert

es. In Alkalien löst es sich mit blutroter Farbe, der Farbe seiner Hydroxyl-Sulfosalze, welche durch Säuren leicht in die gelben Sulfosalze verwandelt werden.

Mit Eisenchloridlösung entsteht eine violettrote Färbung, welche durch Säure zum Verschwinden gebracht wird.

Der Konstitutionsbeweis wurde durch Vergleich des Ammoniumsalzes mit dem durch Nitrieren der *p*-Kresol-*o*-sulfosäure[1]) und darauf folgendem Behandeln mit Ammoniak und Salzsäure erhaltenen Ammoniumsalz, sowie durch Vergleich der aus den beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Körpern dargestellten Amidosulfosäuren erbracht.

Die beiden Ammoniumsalze glichen sich in Bezug auf Aussehen, Krystallform, Verhalten gegen Alkalien, Eisenchloridlösung usw.

3-Amino-4-kresol-5-sulfosäure.

Zu einer Lösung von 2 g Zinnsalz in 4.4 g Salzsäure (D = 1.12) wurde unter Kühlen und Umschütteln 0.8 g des Ammoniumsalzes der 3-Nitro-4-kresol-5-sulfosäure hinzugefügt; nach mehrstündigem Stehen schieden sich feine, weiße, zinnhaltige Nädelchen ab, welche in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff und darauf folgendes Filtrieren vom Zinn befreit wurden. Aus dem eingeengten Filtrat scheidet sich die freie Amidosäure in Form schöner, farbloser Nadeln ab, welche sich an der Luft rötlich färben.

0.1505 g Sbst.: 8.7 ccm N (17.5°, 775 mm).

$C_6H_2(CH_3)(NH_2)(OH)(SO_3H)$. Ber. N 6.89. Gef. N 6.83.

Die Diazoverbindung ergibt mit β-Naphthol einen orangegelben, mit Resorcin einen carminroten Azofarbstoff.

Die aus den beiden Nitrokresolsulfosäuren erhaltenen Aminosäuren glichen sich vollständig.

München, Chemisch-technisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule, im Juni 1910.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 134163.

300. Paul Horrmann: Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikrotin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 13. Juni 1910.)

Das Pikrotoxin ist der physiologisch wirksame Bestandteil der Kokkelskörner, der Samen von Menispermum cocculus, und wird durch Extraktion aus diesen gewonnen [1]). Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{30}H_{34}O_{13}$ [2])[3]). Trotz des einheitlichen Äußeren und des konstanten Schmelzpunktes ist es ein Gemisch zweier Körper, des Pikrotoxinins, $C_{15}H_{16}O_6$, und des Pikrotins, $C_{15}H_{18}O_7$ [4])[5]). Man kann beide sowohl durch verschiedene Lösungsmittel, zum Beispiel Benzol oder Chloroform, als auch auf rein chemischem Wege trennen [6])[7]). Sie reduzieren ammoniakalische Silberlösung, Pikrotoxinin in der Kälte, Pikrotin in der Wärme. Paternò und Oglialoro [8]) und E. Schmidt [9]) hatten schon durch Einwirkung von Acetyl- und Benzoylchlorid Derivate des Pikrotins erhalten. R. J. Meyer und P. Bruger [10]) haben mit reinem Pikrotoxinin und Pikrotin die gleichen Versuche angestellt und konnten in beiden zwei Hydroxyle nachweisen. Sie nahmen weiter auf Grund ihrer Arbeit an, daß das Pikrotoxinin ein lactonartig gebundenes Sauerstoffatom enthält.

Meine Absicht war es, die Hydroxyle des Pikrotoxinins und Pikrotins mit Phosphorpentachlorid durch Chlor zu ersetzen und dann die chlorhaltigen Produkte mittels nascierenden Wasserstoffs in sauerstoffärmere Körper überzuführen, um mit Hilfe dieser einen Einblick in die Konstitution zu gewinnen.

Phosphorpentachlorid wirkt auf Pikrotin in absoluter Chloroformlösung unter den unten angegebenen Bedingungen nicht substituierend, sondern wasserabspaltend. Das Pikrotin geht in der Siedehitze nach einiger Zeit in Lösung; gleichzeitig scheidet sich ein schön krystallisierendes, um ein Molekül Wasser ärmeres Produkt, Anhydropikrotin, $C_{15}H_{16}O_6$, ab.

---

[1]) E. Schmidt, Ann. d. Chem. **222**, 315 [1883].
[2]) Paternò und Oglialoro, Gazz. chim. Ital. **6**, 531; **7**, 193; **11**, 36.
[3]) E. Schmidt, Ann. d. Chem. **222**, 321 [1883].
[4]) Barth und Kretschy, Monatsh. f. Chem. **1**, 99; **2**, 796; **5**, 65.
[5]) R. J. Meyer und P. Bruger, diese Berichte **31**, 2958 [1899].
[6]) E. Schmidt, Ann. d. Chem. **222**, 322 [1883].
[7]) R. J. Meyer und P. Bruger, diese Berichte **31**, 2958 [1899].
[8]) Gazz. chim. Ital. **9**, 58, 59.
[9]) Ann d. Chem. **222**, 349 [1883]. [10]) loc. cit.

Aus den Chloroform-Mutterlaugen läßt sich außerdem ein chlorhaltiger Phosphorsäureester isolieren, der beim längeren Kochen mit Methylalkohol Salzsäure abspaltet und einen Körper der Formel $C_{16}H_{21}O_8P$ entstehen läßt. Die Salzsäure konnte durch Titration mit $^n/_{10}$-Natronlauge bestimmt werden. Es ist anzunehmen, daß zwei Chloratome des bei der Reaktion entstehenden Phosphoroxychlorids durch den organischen Rest $C_{15}H_{18}O_6$ ersetzt sind, und dem chlorhaltigen Körper die Formel $C_{15}H_{18}O_6:POCl$ zukommt. Dieser reagiert mit Methylalkohol beim Kochen unter Ersatz des Chlors durch die Oxymethylgruppe. Der Phosphorsäureester wäre demnach:

$$CH_3O.PO:C_{15}H_{18}O_6.$$

Da er mir für die Aufklärung der Konstitution des Pikrotins nicht von Wichtigkeit erschien, habe ich vorläufig davon Abstand genommen, ihn näher zu untersuchen.

Das Hauptprodukt der Reaktion ist das Anhydropikrotin, $C_{15}H_{16}O_6$. Es reduziert weder Fehlingsche Lösung, noch ammoniakalische Silberlösung, gibt ein Monobenzoat, ein Mono- und ein Diacetat und löst sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade in $^n/_{10}$-Natronlauge langsam auf. Aus dieser Lösung fällen Mineralsäuren eine gut krystallisierende Säure, die Anhydropikrotinsäure, welche der Analyse nach die Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_7 + H_2O$ hat, und die ich noch weiter zu charakterisieren gedenke.

Das Anhydropikrotin enthält zwei Hydroxylgruppen und ein lactonartig gebundenes Sauerstoffatom; es gleicht darin vollkommen dem Pikrotin, nur fehlt ihm die reduzierende Eigenschaft gegen Fehlingsche Lösung und gegen ammoniakalische Silberlösung. Das Pikrotin kann mit $^n/_{10}$-Natronlauge titriert werden. Trotzdem gelingt es nicht, ein krystallisierendes Salz herzustellen. Beim Eindampfen der neutralen Lösung hinterbleibt ein firnisartiger Rückstand, der in absolutem Alkohol löslich ist. Versetzt man diese Lösung mit einem Fällungsmittel, so scheidet sich das gesamte Pikrotin wieder aus, und die Flüssigkeit wird stark alkalisch. Anscheinend genügen die geringen Mengen Pikrotins, welche zur vollkommenen Neutralisation der Natronlauge nötig sind, beim Eindampfen der Lösung die Lactonbindung wieder herzustellen und dadurch trotz der Anwesenheit starken Alkalis das Pikrotin als solches auszufällen.

Phosphorsäureester. 12 g Pikrotin werden mit 16 g Phosphorpentachlorid und 400 ccm Chloroform fünf Stunden mit Rückflußkühler gekocht. Es krystallisieren 5.8 g Anhydropikrotin und nach dem Eindunsten 1.5 g aus. Die Chloroform-Mutterlaugen werden einmal mit Wasser durchgeschüttelt und mit trocknem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Trockenrückstand krystallisiert aus Methylalkohol

in Nadeln, welche chlorhaltig sind und beim Stehen über den Mutterlaugen sich auflösen. Schließlich scheiden sich chlorfreie Prismen aus. Schmp. 211°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, löslich in Essigäther, Methylalkohol und Äthylalkohol, schwerer in Benzol.

0.1335 g Sbst.: 0.2498 g CO_2, 0.0662 g H_2O. — 0.1245 g Sbst.: 0.2335 g CO_2, 0.0642 g H_2O. — 0.2679 g Sbst.: 0.0753 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{16}H_{21}O_8P$. Ber. C 51.6, H 5.7, P 8.3.
Gef. » 51.0, 51.2, » 5.6, 5.8, » 7.8.

0.4152 g des aus Eisessig krystallisierten, chlorhaltigen Körpers wurden zwei Stunden unter Rückfluß mit Methylalkohol gekocht und mit $^n/_{10}$-NaOH titriert unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator. Verbrauch 10.8 ccm.

$C_{15}H_{18}O_7PCl$. Ber. Cl 9.2. Gef. Cl 9.2.

Anhydro-pikrotin. Das Anhydropikrotin wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 317°. So gut wie unlöslich in Aceton, Amylalkohol, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

0.1426 g Sbst.: 0.3202 g CO_2, 0.0740 g H_2O. — 0.2261 g Sbst.: 0.5070 g CO_2, 0.1174 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O_6$. Ber. C 61.6, H 5.5.
Gef. » 61.2, 61.2, » 5.8, 5.8.

Zur Titration erwärmt man es mit einem geringen Überschuß $^n/_{10}$-Natronlauge auf dem Wasserbade zwei Stunden lang und titriert den Überschuß an Lauge mit $^n/_{10}$-Schwefelsäure zurück unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator.

0.5349 g Sbst. verbrauchen	18.5 ccm	$^n/_{10}$-NaOH
Berechnet für $C_{15}H_{16}O_6$ einbasisch . . .	18.3 »	»
0.4959 g Sbst. verbrauchen	16.9 »	»
Berechnet für $C_{15}H_{16}O_6$ einbasisch . . .	17.0 »	»

Monobenzoyl-anhydropikrotin. 1 g Anhydropikrotin wird mit 10 g Benzoylchlorid zwei Stunden im Sieden erhalten, die Lösung in Wasser gegeben und mit Natriumcarbonat annähernd neutralisiert. Es scheiden sich 0.6 g eines braunen Produktes ab, welche unter Zugabe von etwas Tierkohle aus Alkohol beim langsamen Erkalten in federartig angeordneten, flachen Krystallen sich abscheiden. Schmp. 250°.

0.1396 g Sbst.: 0.3397 g CO_2, 0.0660 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_7$. Ber. C 66.7, H 5.1.
Gef. » 66.4, » 5.3.

Acetate. 2 g werden mit einem Gemisch aus 20 g Essigsäureanhydrid und 40 g Essigsäurechlorid fünf Stunden gekocht, im Vakuum das Essigsäureanhydrid und -chlorid abgedunstet, der Rückstand in Essigäther aufgenommen und von geringen Mengen unveränderten Ausgangsmaterials abfiltriert. Der Trockenrückstand der Essigätherlösung enthält zwei Acetate,

welche durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden. In größerer Menge entsteht ein Acetat vom Schmp. 192.5° und in geringerer Menge eins vom Schmp. 237°.

Das Acetat vom Schmp. 237° krystallisiert aus Alkohol in kleinen, filzigen Nadeln. Es ist löslich in Benzol, Essigäther, Aceton, Chloroform.

0.1443 g Sbst.: 0.3211 g CO_2, 0.0755 g H_2O.
$C_{17}H_{18}O_7$. Ber. C 61.1, H 5.5.
Gef. » 60.7, » 5.9.

Das Acetat vom Schmp. 192.5° ist in sämtlichen Lösungsmitteln viel leichter löslich und krystallisiert aus Alkohol in bis 2 cm langen, prismatischen Nadeln.

0.1816 g Sbst.: 0.4044 g CO_2, 0.0913 g H_2O.
$C_{19}H_{20}O_8$. Ber. C 60.7, H 5.3.
Gef. » 60.7, » 5.6.

Zur Bestimmung der Acetylgruppen wird es mit frisch bereitetem Magnesiumhydroxyd sechs Stunden gekocht, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert.

0.3586 g Sbst. verbrauchen 19.3 ccm $^n/_{10}$-NaOH = 23.22 % CH_3CO.
0.3908 » » » 21.6 » » = 23.88 » » .

Für ein Diacetat berechnet sich 22.9 % CH_3CO. Von dem Acetat vom Schmp. 237° konnte keine Acetylbestimmung gemacht werden, da es in zu geringer Menge bei der Reaktion entsteht. Ich nehme des höheren Schmelzpunktes und auch der geringen Menge wegen, in der es entsteht, an, daß ein Monoacetat vorliegt.

Anhydro-pikrotinsäure. Anhydropikrotin löst sich in $^n/_{10}$-Natronlauge beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade auf. Die neutrale Lösung wird eingeengt und mit Salzsäure angesäuert. Es krystallisiert die Anhydropikrotinsäure aus. Sie zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 221°. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Essigsäure, löslich in Essigäther, Aceton, Wasser, so gut wie unlöslich in Benzol und Chloroform. Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab:

0.2159 g Sbst.: 0.4378 g CO_2, 0.1181 g H_2O. — 0.1789 g Sbst.: 0.3640 g CO_2, 0.1006 g H_2O. — 0.1566 g Sbst.: 0.3184 g CO_2, 0.0876 g H_2O.
$C_{15}H_{18}O_7 + H_2O$. Ber. C 54.9, H 6.1.
Gef. » 55.3, 55.5, 55.5, » 6.1, 6.3, 6.3.

0.8440 g Sbst. geben 0.0298 g H_2O ab.
0.5139 » » » 0.0176 » » » .
$C_{15}H_{18}O_7 + H_2O$. Ber. H_2O 5.5.
$C_{15}H_{18}O_7 + {}^1/_2 H_2O$. Ber. H_2O 2.8. Gef. H_2O 3.5, 3.4.

0.3808 g Sbst. verbrauchen 11.8 ccm $^n/_{10}$-NaOH (Phenolphthalein).
$C_{15}H_{18}O_7 + H_2O$ einbasisch. Ber. 11.6 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
Gef. 11.8 » » .

Die im Vakuum getrocknete Säure zersetzt sich bei 233°.

0.2170 g Sbst.: 0.4602 g CO_2, 0.1188 g H_2O. — 0.1798 g Sbst.: 0.3795 g CO_2, 0.0996 g H_2O.

$C_{15}H_{18}O_7$. Ber. C 58.0, H 5.8.
Gef. » 57.8, 57.6, » 6.1, 6.2.

Pikrotin wird mit $^n/_{10}$-Natronlauge auf dem Wasserbade einige Minuten bis zur Lösung erwärmt, darauf der Überschuß mit $^n/_{10}$ Schwefelsäure zurücktitriert unter Zugabe von Phenolphthalein als Indicator.

0.4765 g Sbst. verbrauchen . . .	15.0 ccm	$^n/_{10}$-NaOH
$C_{15}H_{18}O_7$ einbasisch berechnet . .	15.4 »	»
0.4932 g Sbst. verbrauchen . . .	15.7 »	»
$C_{15}H_{18}O_7$ einbasisch berechnet . .	15.9 »	»

Ich hoffe, in kurzer Zeit auch über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikrotoxinin berichten zu können, und gedenke, die erhaltenen Produkte zur Aufklärung der Konstitution des Pikrotoxins weiter zu verarbeiten.

---

301. Gustav Heller: Reduktion von Nitroverbindungen mit Zinkstaub und Essigsäure[1]). III.

[Mitteil. aus dem Laborat. für angew. Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.]

(Eingegangen am 9. Juni 1910.)

Reduktion von o-Nitro-benzamid.

Bei der Reduktion von *o*-Nitro-benzamid mit Zinkstaub und Essigsäure wurden Azoxy- und Azobenzamid erhalten; doch sind diese Verbindungen nicht das Hauptprodukt der Reaktion, sondern Benzisoxazolon, über welches zur Zeit dieser Untersuchung noch keine Angaben in der Literatur vorlagen. Diese sind inzwischen von E. Bamberger und Pyman[2]) gemacht worden, welche die Substanz durch Reduktion von *o*-Nitrobenzoesäure mit Zinkstaub und Baryt erhielten, wobei zunächst Hydroxylaminobenzoesäure entsteht, die leicht unter Wasser-Austritt in Benzisoxazolon übergeht; auch aus *o*-Nitrobenzoesäureester konnten sie den Körper erhalten.

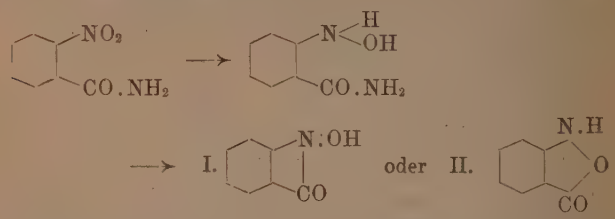
Da eine eingehende Beschreibung von den genannten Autoren erfolgt ist, werden die hier erhaltenen Versuchsresultate nur soweit mitgeteilt, als sie neue Erwägungen und Ergänzungen, bezw. Berichtigungen der Literaturangaben enthalten.

---

[1]) Vorhergehende Mitteilungen: diese Berichte **41**, 2689, 2692 [1908].

[2]) Diese Berichte **42**, 2297 [1909].

Nachdem die Formel der Verbindung als $C_7H_5O_2N$ und das einfache Molekulargewicht festgestellt waren, ergab es sich von vornherein, daß die Bildung der Substanz so erfolgt, daß das *o*-Nitrobenzamid zur Hydroxylamin-Stufe reduziert wird, worauf Ammoniak austritt. Immerhin bleiben dann noch zwei Formeln für die Verbindung übrig, nämlich Symbol I und II. Mit der ersten Formel waren die Eigenschaften



der Substanz recht gut in Übereinstimmung zu bringen. Wie die bekannten *N*-Oxyverbindungen zeigt sie amphoteren Charakter; sie löst sich leicht in verdünntem Alkali und in Soda, aber auch in konzentrierter Salzsäure leichter als in Wasser (entgegen den Angaben von Bamberger und Pyman). Ebenso entsprach es den Eigenschaften der *N*-Oxyverbindungen, daß die Verbindung sich leicht acetylieren, benzoylieren und methylieren ließ. Bemerkenswert ist namentlich die leichte Einwirkung von Essigsäureanhydrid, welche schon durch Schütteln der wäßrigen Lösung rasch erfolgt, worauf dann die Acetylverbindung nach kurzer Zeit sich krystallinisch abscheidet. In derselben Weise läßt sich auch *N*-Oxy-dioxindol in eine Acetylverbindung überführen [1]). Bamberger und Pyman haben zur Acetylierung das Benzisoxazolon mit Acetylchlorid gemischt und dann noch $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Auch das Methylderivat ließ sich bequemer und namentlich reiner erhalten. Während die ersten Darsteller die Verbindung durch Erhitzen mit Jodmethyl und Natriummethylat gewannen und sie als strohgelbes Öl beschrieben, ließ sich die Substanz auch durch Schütteln der Sodalösung des Benzisoxazolons mit Dimethylsulfat bei mäßiger Wärme erhalten, wurde in der Kälte allmählich krystallinisch und durch Umkrystallisieren ganz farblos. Die Aufspaltung mit Alkali und der Vergleich mit der schon beschriebenen *N*-Methyl-*o*-hydroxylaminobenzoesäure zeigte, daß die Methylierung nach den beiden Methoden zu demselben Produkt geführt hat. Die beiden Acylverbindungen werden durch Alkali zum Ausgangskörper zurückverseift.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 477 [1909].

Auffallend und gegen die Gültigkeit des Symboles I sprechend war es aber, daß bei der Reduktion aller drei Derivate ein Atom Sauerstoff aus den Verbindungen entfernt wurde und unter Wasser-Aufnahme die substituierten Anthranilsäuren entstanden. Auch das Benzisoxazolon selbst läßt sich durch Zinkstaub und Essigsäure in der Hitze leicht zu Anthranilsäure reduzieren.

Da aber bisher nicht geprüft war, wie sich ein Derivat einer echten *N*-Oxyverbindung unter gleichen Bedingungen verhält, so wurde der Versuch mit dem von Reißert dargestellten Acetyl-*N*-Oxy-oxindol[1]) angestellt. Hätte es sich bei der Bildung der substituierten Anthranilsäuren um eine anormale Reaktion gehandelt der Art, daß der Substituent nach der Entfernung des Sauerstoffs an den Stickstoff tritt, so hätte die Reißertsche Verbindung entsprechend *N*-Acetyl-oxindol, bezw. Acetyl-*o*-Amidophenylessigsäure liefern müssen. Es zeigte sich aber, daß mit dem Sauerstoff auch die Acetylgruppe abgespalten wurde und Oxindol entstand. Nach diesem Resultat kann wohl die *N*-Oxyformel nicht mehr in Betracht kommen. Bamberger und Pyman gelangen zu demselben Schluß, hauptsächlich durch Vergleich des Benzisoxazolons mit den von Claisen und anderen dargestellten monocyclischen Isoxazolonen.

Es wurde dann noch untersucht, ob bei der Reduktion der *o*-Nitro-benzoesäure mit Zinkstaub und Essigsäure[2]) auch Benzisoxazolon entstand, was sich durch Behandeln der Reduktionsflüssigkeit mit Essigsäureanhydrid nachweisen lassen mußte. Doch konnte die Substanz hierbei nicht aufgefunden werden, ebensowenig bei der gleichen Behandlung von *o*-Nitro-benzonitril[3]) und *o*-Nitrobenzoesäureäthylester. (Unter anderen Versuchsbedingungen ist dies, wie oben erwähnt, bei letzterer Substanz gelungen.)

Wie eingangs angegeben ist, entsteht bei der Reduktion des *o*-Nitrobenzamids Azoxybenzamid (zu 10—15 %), welches sich mäßig leicht verseifen läßt, sowie ca. 5 % Azobenzamid; diese Verbindung läßt sich nur sehr schwer in die Säure überführen, am besten nach Bouveault durch Eintragen von Nitrit in die schwefelsaure Lösung und Erwärmen auf dem Wasserbade, doch findet auch hierbei nur eine halbseitige Verseifung statt. Durch Reduktion des Azobenzamids mit Zinkstaub und Essigsäure bildet sich Hydrazobenzamid, welches durch Oxydation der essigsauren Lösung mit Bichromat oder auch schon durch längeres Erhitzen in verdünnter Essigsäure sich wieder zum Azokörper zurückoxydiert.

---

[1]) Diese Berichte **41**, 3927 [1908]. [2]) Diese Berichte **41**, 2689 [1908].
[3]) Vergl. Pinnow und Müller, diese Berichte **28**, 149 [1895].

Experimenteller Teil.

(Mit Edmund Weidner.)

N-Acetyl-benzisoxazolon.

25 g *o*-Nitrobenzamid wurden in 220 g 50-prozentiger Essigsäure durch Erwärmen auf dem Dampfbade gelöst und durch schnelles Abkühlen wieder zur feinkrystallinischen Abscheidung gebracht. Der Kolben wurde mit einem Rührwerk verbunden und während einer Stunde 25 g Zinkstaub eingetragen. Die Temperatur wurde während 60 Minuten auf unter + 10° gehalten und dann noch 2 Stunden lang bei 30° die Reaktion weiter geführt. Die Masse wurde nun mit ungefähr 50 ccm Wasser verdünnt, filtriert und zu dem Filtrat 30 g Essigsäureanhydrid gegeben und gut umgeschüttelt. Etwa ausgeschiedenes Zinkacetat wird durch Zufügen von wenig Wasser noch in Lösung gebracht. Beim Kühlen mit Eis und Durchreiben der Flüssigkeit scheiden sich allmählich nadelförmige Krystalle ab. Nach mehrstündigem Stehen wurde filtriert und die Substanz aus Ligroin umkrystallisiert. (Rückstand: A.) Die Ausbeute betrug ca. 30 % des angewandten Nitrobenzamids; dabei ist zu bemerken, daß die Reduktion nicht vollständig ist, da sich aus den Mutterlaugen nach dem Ausfällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen unverändertes Ausgangsmaterial erhalten läßt. Die Tatsache, daß fertig gebildetes Benzisoxazolon in wäßriger Lösung durch Schütteln mit Essigsäureanhydrid ebenfalls leicht acetyliert wird, läßt vermuten, daß die Substanz in der Reduktionsflüssigkeit vorgebildet ist.

0.1598 g Sbst.: 0.3548 g CO_2, 0.0588 g H_2O. — 0.1140 g Sbst.: 8 ccm N (17°, 750 mm).

$C_9H_7O_3N$. Ber. C 61.02, H 3.95, N 7.91.
Gef. » 60.55, » 4.12, » 8.05.

0.0916 g Sbst. in 20 g Benzol gaben eine Depression von 0.135°. — 0.1562 g Sbst.: 0.225° Depression.

Mol.-Gew. Ber. 177. Gef. 170, 173.

Die Reduktion der Substanz zu Acetyl-anthranilsäure gelang auch leicht in folgender Weise: 1 g Acetyl-benzisoxazolon wurde in 8 g Eisessig gelöst und mit 1.5 g Zinkstaub eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Zugeben von Wasser filtriert. Das Filtrat, mit Wasser auf 20 g gebracht, schied bei Eiskühlung die gebildete Acetanthranilsäure allmählich aus.

Benzisoxazolon (Formel II).

Die Acetylverbindung wird von Natronlauge schon in der Kälte unter Verseifung gelöst; beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich Benzisoxazolon ab; es krystallisiert auch leicht aus Äther auf Zusatz von Ligroin.

0.1520 g Sbst.: 0.3466 g CO_2, 0.0512 g H_2O. — 0.1386 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 758 mm).

$C_7H_5O_2N$. Ber. C 62.22, H 3.70, N 10.37.
Gef. » 62.19, » 3.79, » 10.65.

Von rauchender Salzsäure wird die Substanz leichter gelöst als von Wasser. Von diesem genügten 60 Teile nicht, um die Verbindung bei Zimmertemperatur in Lösung zu bringen; beim Erwärmen wurde das Benzisoxazolon aufgenommen, krystallisierte aber beim Abkühlen in beträchtlicher Menge wieder aus. Dagegen genügte die 60-fache Menge 39-prozentiger Salzsäure zur völligen Lösung, und auf Zugabe von Wasser schied sich wieder ein Teil der Substanz ab. Diese saure Lösung ist haltbarer und färbt sich in der Kälte nicht so leicht. Eine Titration mit Normalalkali und Phenolphthalein gab nur angenäherte Werte. Methylorange als Indicator zum Zurücktitrieren der alkalischen Lösung war nicht anwendbar, da der Farbenumschlag nach Rot hin erst nach Verbrauch des ganzen Alkalis eintrat.

Durch Einwirkung von siedendem Wasser auf *o*-Hydroxylaminobenzoesäure, sowie durch alkoholisches Kali und Stehenlassen mit verdünnter Schwefelsäure haben Bamberger und Pyman Azoxybenzoesäure erhalten, dagegen aus Benzisoxazolon durch Erhitzen und Einwirkung von siedendem Wasser *o*-Azobenzoesäure. Nach unseren Beobachtungen wird Benzisoxazolon durch Erhitzen mit verdünntem Alkali ziemlich glatt in *o*-Azoxybenzoesäure übergeführt.

0.5 g Substanz wurden mit einer Lösung von 0.5 g Natron in 10 g Wasser eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit Salzsäure angesäuert; die ausgeschiedene Substanz erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als *o*-Azoxybenzoesäure. Die Reduktion des Benzisoxazolons zu Anthranilsäure ließ sich auch durch Erhitzen mit Eisessig und Zinkstaub auf dem Wasserbade durchführen. Das ausgeschiedene Produkt ergab nach Behandlung mit Natriumacetatlösung und Schwefelwasserstoff beim Eindampfen Anthranilsäure. Eisenvitriol und Ammoniak, sowie Zinn und Eisessig lieferten dasselbe Resultat; *o*-Amidobenzaldehyd oder Anthranil konnten nicht nachgewiesen werden.

N-Benzoyl-isoxazolon.

Die Verbindung entstand leicht, als das Benzisoxazolon in der gerade ausreichenden Menge Natronlauge gelöst und überschüssiges Natriumacetat und Benzoylchlorid zugegeben wurde. Beim Durchschütteln fand die Umsetzung sehr bald statt. Erwärmen mit Natronlauge bewirkt Lösung unter Verseifung, denn nach dem Neutralisieren mit Essigsäure scheidet sich auf Zugabe von Essigsäureanhydrid die Acetylverbindung ab. Die Reduktion zu Benzoylanthranilsäure gelang ebenfalls durch Erhitzen mit Eisessig und Zinkstaub auf dem Wasserbade. Nach einer halben Stunde wurde filtriert,

worauf nach dem Verdünnen mit Wasser die Benzoylanthranilsäure sich ausschied und durch Umkrystallisieren aus Chloroform vom Schmp. 177° erhalten wurde.

N-Methyl-benzisoxazolon.

0.5 g Substanz wurden in überschüssiger Sodalösung aufgenommen und mit 1.5 g Dimethylsulfat unter öfterem Durchschütteln eine halbe Stunde auf dem Wasserbade bis ungefähr 70° erwärmt. Das beim Erkalten abgeschiedene Öl wurde bei Eiskühlung und Durchrühren nach einiger Zeit fest: aus Ligroin krystallisiert die Substanz in farblosen, großen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 49—50°.

0.1705 g Sbst.: 0.4017 g CO_2, 0.0676 g H_2O. — 0.1058 g Sbst.: 8.4 ccm N (14°, 756 mm).

$C_8H_7O_2N$. Ber. C 64.43, H 4.69, N 9.39.
Gef. » 64.25, » 4.44, » 9.3.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, schwer in heißem Wasser und verflüchtigt sich etwas mit den Dämpfen, die einen charakteristischen Geruch zeigen. Fehlingsche Lösung wird beim Erhitzen reduziert. Die Aufspaltung mit verdünntem Alkali ergab die schon beschriebene *N*-Methyl-*o*-hydroxylamino-benzoesäure vom Schmp. 97°. Behufs Reduktion wurden 0.5 g Methylbenzisoxazolon in 4 g 50-prozentiger Essigsäure gelöst, 0.5 g Zinkstaub und 1.5 g Wasser zugefügt und unter zeitweiligem Umschütteln eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Aus dem Filtrat schieden sich bald lange Nadeln ab, die, aus Ligroin umkrystallisiert, den Schmp. 179° und die Eigenschaften der Methylanthranilsäure zeigten.

0.0976 g Sbst.: 8.0 ccm N (15°, 752 mm).

$C_8H_9O_2N$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.5.

Benzisoxazolon, Salzsäure und Natriumnitrit.

0.5 g Substanz wurden in 6 g 23-prozentiger Salzsäure gelöst und bei niedriger Temperatur (—16°) 0.25 g feingepulvertes Natriumnitrit allmählich hinzugegeben und nach einigen Minuten filtriert. Es blieb eine Substanz zurück, die bei Zimmertemperatur alsbald verharzte und nicht näher untersucht wurde. Das Filtrat wurde zu einer eisgekühlten Lösung von 1.5 g β-Naphthol in 200 g Wasser und 10 g Ätznatron hinzugefügt, worauf sich alsbald ein Natriumsalz abschied, welches aus Wasser in glänzenden Blättchen erhalten wurde und der β-Naphthol-azo-benzol-*o*-carbonsäure (Kombination von diazotierter Anthranilsäure und β-Naphthol) angehört. Die Reaktion wird für die Hydroxylamino-benzoesäure auch von Bamberger und Pyman angenommen.

0.1730 g Sbst.: 0.0380 g Na_2SO_4.

$C_{17}H_{11}O_3N_2Na$. Ber. Na 7.3. Gef. Na 7.1.

Aus Eisessig krystallisierte der freie Farbstoff und zeigte den Schmp. 272°. Da das Natriumsalz bei der von R. Anschütz und O. Schmidt[1]) beschriebenen Darstellung der Verbindung aus diazotierter Anthranilsäure nicht erwähnt ist, wurde unter den hier beschriebenen Bedingungen die Kupplung wiederholt und das gleiche Natriumsalz erhalten.

Reduktion von *N*-Acetoxy-oxindol zu Oxindol.

Die nach Reißert[2]) dargestellte Acetylverbindung (1 g) wurde in 10 g 50-prozentiger Essigsäure gelöst und nach Zugabe von 1 g Zinkstaub 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Filtrat wurde mit Sodalösung abgestumpft, worauf sich in der Kälte nach einiger Zeit eine Substanz abschied, die aus Ligroin in langen Nadeln vom Schmp. 126° krystallisierte.

0.1008 g Sbst.: 9 0 ccm N (15°, 758 mm).

C_8H_7ON. Ber. N 10.5. Gef. N 10.37.

Die Identität der Verbindung mit Oxindol wurde auch durch Überführung in Isatoxim[3]) festgestellt, welches den Schmp. 202° zeigte.

o-Azoxy-benzamid.

Nach dem Auskochen des rohen Acetyl-benzisoxazolons mit Ligroin hinterblieb eine schwach gelb gefärbte Substanz (Rückstand A), welche durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol in hellgelben Prismen vom Schmp. 242° (unter Zersetzung) erhalten wurde. Die Verbindung ist im allgemeinen schwer löslich und krystallisiert auch aus viel heißem Wasser. Beim Erwärmen mit Salzsäure erfolgt Lösung und bei längerem Erhitzen allmählich Verseifung unter Bildung von Azoxybenzoesäure, ebenso durch längeres Kochen mit Natronlauge.

0.1716 g Sbst.: 29.15 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{14}H_{12}O_3N_4$. Ber. N 19.72. Gef. N 19.69.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die allmählich in Rot übergeht.

o-Azo-benzamid, $H_2N.OC.C_6H_4.N_2.C_6H_4.CO.NH_2$.

Das bei der vorher beschriebenen Reduktion des Nitrobenzamids in Menge von einigen Prozenten nebenbei entstehende Azobenzamid

---

[1]) Diese Berichte **35**, 3469 [1902].

[2]) Diese Berichte **41**, 3927 [1908].

[3]) Baeyer und Knop, Ann. d. Chem. **140**, 34.

wird zweckmäßig in der Weise getrennt, daß die Reduktionsflüssigkeit bewegt und durchgerührt wird, wobei sich der Zinkstaub zu Boden setzt, während die Flüssigkeit den Azokörper suspendiert enthält. Die Substanz wurde zunächst aus der ca. zehnfachen Menge Eisessig umkrystallisiert, dann mit Amylalkohol ausgekocht und nochmals aus Eisessig krystallisiert, wobei rotbraune Stäbchen erhalten wurden. Gegen 284° beginnt die Substanz sich zu zersetzen und ist etwa 10° höher vollständig geschmolzen.

0.1626 g Sbst.: 0.3736 g CO_2, 0.0640 g H_2O. — 0.0854 g Sbst.: 16.2 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_4$. Ber. C 62.7, H 4.5, N 20.9.
Gef. » 62.66, » 4.34, » 21.16.

Die Verbindung wird von Lösungsmitteln nur schwer aufgenommen und läßt sich nicht in einfacher Weise verseifen.

Benzamid-*o*-azobenzoesäure,
$H_2N.CO.C_6H_4.N_2.C_6H_4.COOH$.

1 g *o*-Azobenzamid wurde in 18 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung 0.65 g Natriumnitrit eingetragen. Nach einhalbstündigem Stehen wurde zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Die abgekühlte Lösung wurde in Wasser gegossen und die ausgeschiedene Substanz mit Soda und Säure umgelöst. Aus Essigester krystallisierten kurze rotbraune Stäbchen vom Schmp. 215° (Gasentwicklung).

0.1539 g Sbst.: 0.3544 g CO_2, 0.0598 g H_2O. — 0.1090 g Sbst.: 14.5 ccm N (15°, 756 mm). — 0.0982 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N_3$. Ber. C 62.45, H 4.1, N 15.6.
Gef. » 62.8, » 4.3, » 15.42, 15.55.

Die Titration gab nur ein angenähertes Resultat. Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Essigester und Alkohol, schwer in Äther und Ligroin.

o-Hydrazo-benzamid,
$H_2N.CO.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.CO.NH_2$.

1 g Azobenzamid wurde mit 15 g Eisessig und 1 g Zinkstaub auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung farblos geworden war. Die filtrierte Flüssigkeit schied auf Zusatz von Wasser die Substanz ab, die aus Essigester in feinen, farblosen Nadeln krystallisierte. Schmelzpunkt unter Rotfärbung bei 233°.

0.1464 g Sbst.: 0.3350 g CO_2, 0.0660 g H_2O. — 0.0716 g Sbst.: 13.2 ccm N (17.5°, 749 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_4$. Ber. C 62.2, H 5.2, N 20.7.
Gef. » 62.4, » 5.47, » 20.9.

Die Verbindung ist schwer löslich in Chloroform, Essigester, Alkohol und Äther, leichter in Aceton und heißem Eisessig. Längeres Erhitzen der verdünnten essigsauren Flüssigkeit auf dem Wasserbade oder Zusatz von Oxydationsmitteln führt zum Azobenzamid zurück. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure gibt die Hydrazoverbindung ein über 300° schmelzendes Umlagerungsprodukt, welches außerordentlich schwer löslich ist.

Reduktion von o-Nitro-benzoesäureäthylester.

2 g Ester wurden in 5 g Eisessig gelöst und nach dem Verdünnen mit 1.5 g Wasser mit 2 g Zinkstaub bei Zimmertemperatur reduziert. Das Filtrat enthielt kein Benzisoxazolon und gab gelbe Nadeln von *o*-Azoxy-benzoesäureäthylester (Schmp. 77°), der bereits früher dargestellt ist[1]).

0.1124 g Sbst.: 8.0 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{18}H_{18}O_5N$. Ber. N 8.2. Gef. N 8.18.

Reduktion des o-Nitro-benzylalkohols.

5 g Nitrobenzylalkohol wurden in 30 g 50-prozentiger Essigsäure gelöst und nach dem Abkühlen durch Eis allmählich 6 g Zinkstaub eingetragen. Die Reduktion geht anfangs sehr lebhaft vonstatten, später läßt man die Temperatur bis gegen 40° steigen und sorgt für gute Verteilung des Zinkstaubs. Es wurde filtriert und mit wenig Wasser nachgewaschen. Aus dem Filtrat scheiden sich allmählich strohgelbe Nadeln ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser den Schmp. 123° zeigen und sich als *o*-Azoxybenzylalkohol erwiesen[2]).

0.1386 g Sbst.. 13.2 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{14}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 10.9. Gef. N 10.89.

Aus dem rückständigen Zinkstaub wurde nach dem Trocknen durch kalten Äther noch etwas Azoxybenzylalkohol erhalten und dann durch heißen Essigester eine Substanz entzogen, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel den Schmp. 167° zeigte und sich als *o*-Azobenzylalkohol[3]) erwies. Die Ausbeute an dieser Substanz ist sehr gering; sie wird etwas besser, wenn man bei der Reduktion die Temperatur auf 60° steigen läßt.

0.1608 g Sbst.: 0.4088 g CO_2, 0.0812 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 69.40, H 5.8.

Gef. » 69.34, » 5.66.

---

[1]) F. Meyer und Dahlem, Ann. d. Chem. **326**, 345.

[2]) Bamberger; diese Berichte **36**, 837 [1903].

[3]) Neubert, Journ. f prakt. Chem. [2] **46**, 580.

Reduktion des o-Nitrophenyl-milchsäurealdehyds.
(Mitbearbeitet von Walter Tischner.)

Der Aldehyd wurde in Form seiner gut krystallisierenden Molekularverbindung mit Acetaldehyd verwandt, deren Darstellung unter Zugrundelegung der Vorschrift von A. Baeyer und Drewsen[1]) ausgearbeitet wurde. Da die Substanz ein niederes Homologes des *o*-Nitrophenylmilchsäuremethylketons ist, hätte man auch bei der Reduktion[2]) ein ähnliches Verhalten erwarten sollen. Der Aldehyd verhält sich aber genau wie der um ein Molekül Wasser ärmere *o*-Nitrozimtaldehyd[3]) und liefert Chinolin neben amorphen Produkten.

Zu einer Lösung von 9 g reinem *o*-Nitrobenzaldehyd in 30 g frisch destilliertem Acetaldehyd wird 2-prozentige Natronlauge tropfenweise zugefügt, wobei die Temperatur zwischen 10° und 15° gehalten wird; erst wenn das Gemisch deutlich alkalisch reagiert (Gelbfärbung), läßt man sie auf 20° steigen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 80—85 % der Theorie. Die Verbindung krystallisiert am besten aus Benzol, wenn man nur schwach erhitzt und ein wenig Acetaldehyd zufügt.

5 g *o*-Nitrophenyl-milchsäurealdehyd in 40 g Eisessig werden unter schwachem Erwärmen gelöst, 5 g Wasser zugefügt und unter Kühlung und gutem Umschütteln allmählich 5 g Zinkstaub eingerührt; man läßt dann noch mehrere Stunden unter häufigem Umrühren stehen. Die Flüssigkeit färbt sich im Verlaufe der Reduktion allmählich dunkelrot, außerdem scheidet sich etwas Zinksalz ab. Durch Versetzen mit Wasser wird das amorphe Produkt gefällt und die Base nach dem Alkalisieren mit Dampf abgetrieben. (Ausbeute fast 1 g.) Sie wurde als Bichromat und Jodmethylat identifiziert.

Darstellung des *o*-Nitro-β-phenyl-α-methyl-milchsäurealdehyds (Formel II) und Reduktion. (W. T.)

o-Nitrobenzaldehyd scheint sich nicht mit Formaldehyd zu kondensieren; es konnte nur in alkoholischer Lösung bei Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure *o*-Nitrobenz-diäthylacetal[4]) erhalten werden, welches durch Fraktionieren im Vakuum rein erhalten wurde. (Sdp. 124—126°, 4 mm).

Bei der Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub verhält sich diese Verbindung wie *o*-Nitrobenzaldehyd, es entsteht Anthranil (Queck-

---

[1]) Diese Berichte **16**, 2205 [1883]. [2]) Diese Berichte **41**, 2692 [1908].

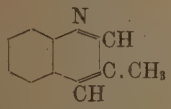
[3]) Diese Berichte **16**, 2207 [1883]. Auch hier konnte kein Zwischenprodukt isoliert werden.

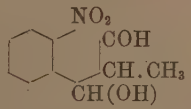
[4]) Diese Berichte **40**, 4941 [1907].

silberdoppelsalz, Schmp. 178°), neben *o*-Amido-benzaldehyd (Phenylhydrazon, Schmp. 221°).

Der *c*-Nitro-β-phenyl-α-methyl-milchsäure-aldehyd bildet sich, wenn man gleiche Teile *o*-Nitro-benzaldehyd und Propionaldehyd entweder mit einem Überschuß von verdünnter Bisulfitlösung 2—3 Tage stehen läßt, wobei sich das Kondensationsprodukt als schweres Öl zu Boden setzt; oder wenn man unter Eiskühlung mit Barytwasser kondensiert. Das Produkt wird mit Äther aufgenommen und mehrmals mit Bisulfit und Wasser durchgeschüttelt. Weiter ließ sich die Substanz nicht reinigen; sie bildet nach dem Trocknen mit Natriumsulfat, Entfernung des Äthers ein durch Verunreinigung schwach grün fluorescierendes Öl, zeigt gegen fuchsinschweflige Säure und Silberlösung aldehydische Eigenschaften, löst sich aber nicht in Bisulfit. Bei 4 mm Druck destilliert sie nicht unzersetzt.

Die Reduktion erfolgt wie die des *o*-Nitrophenyl-milchsäurealdehyds, indem man in der vierfachen Menge Eisessig löst und dann ebensoviel Wasser zugibt. Aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit wird die entstandene Base mit Dampf abdestilliert. Behufs völliger Reindarstellung wurde ausgeäthert, das Lösungsmittel mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und mit Sublimatlösung gefällt; das aus absolutem Alkohol umkrystallisierte Doppelsalz wurde mit Soda im Dampfstrom zerlegt. Die erhaltene Base ist farblos, erstarrt im Kältegemisch und erwies sich als β-Methyl-chinolin von der Formel I. Daraus ergibt sich

I. 

II. 

für die zugrunde liegende Verbindung das Symbol II, entsprechend der Bildungsregel für Aldole.

Durch diese Darstellung dürfte die Gewinnung der Base auch gegenüber der letzten Methode von W. Wislicenus[1]) noch einfacher gestaltet sein. Die Ausbeute beträgt 25 % der Theorie an reiner Base, auf *o*-Nitrobenzaldehyd berechnet.

Das Pikrat des β-Methylchinolins wird aus der salzsauren Lösung der Base mit wäßriger Pikrinsäure ausgefällt und krystallisiert aus Alkohol, in Übereinstimmung mit der Literaturangabe[2]), in gelben Nadeln vom Schmp. 187°. Aus Wasser erhält man aber zweierlei Formen, eine nadelige (Schmp. 187°) und eine körnig-prismatische (Schmp. 190°), welche in kaltem Alkohol schwer löslich ist. Krystallisiert man die höher schmelzende Modifikation aus

---

[1]) Diese Berichte **42**, 1144 [1909].

[2]) v. Miller und Kinkelin, diese Berichte **20**, 1917 [1887].

heißem Alkohol um, so bekommt man wieder Nadeln vom niedrigeren Schmelzpunkt.

Das noch nicht isolierte salzsaure Salz bildet sich, wenn man die ätherische Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure in geringem Überschuß versetzt, und fällt in kleinen farblosen Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 228—230° schmelzen. Außer in Wasser löst es sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol.

0.1523 g Sbst.: 0.3738 g CO_2, 0.0808 g H_2O. — 0.1540 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 735 mm) — 0.1660 g Sbst.: 11.3 ccm N (20°, 752 mm). — 0.1699 g Sbst.: 0.1359 g AgCl.

$C_{10}H_{10}NCl$. Ber. C 66.84, H 5.61, N 7.80, Cl 19.75.
Gef. » 66.94, » 5.94, » 7.69, 7.85, » 19.78.

Das in wäßrig-salzsaurer Lösung erhaltene Quecksilberchlorid-doppelsalz krystallisiert aus absolutem Alkohol in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 164—165°. Es hat eine anormale Zusammensetzung.

0.1934 g Sbst.: 6.45 ccm N (16°, 758 mm).

$3\,C_{10}H_9N,HCl + 2\,HgCl_2$. Ber. N 3.89. Gef. N 3.93.

Die Formulierung findet ferner in der Tatsache eine Stütze, daß bei einem möglichst quantitativ durchgeführten Versuch aus 4.0 g Salz durch Zerlegung mit Soda 1.5 g Base erhalten wurden, während 1.59 g berechnet sind.

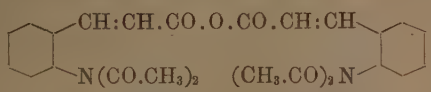
Reduktion der o-Nitro-zimtsäure. (W. T.)

Die Verbindung ist ähnlich wie die *o*-Nitrobenzoesäure[1]) schwer reduzierbar, aber der Verlauf der Reaktion ist etwas anders. Von Zinkstaub und Essigsäure wird sie bei 0° nicht und auch bei Zimmertemperatur kaum verändert; selbst bei 60° blieb ein beträchtlicher Teil der Säure unangegriffen, es entstand hauptsächlich Amidosäure neben schwer faßbaren Produkten. Vorteilhaft ist es auch hier, die Reduktion sich bei Gegenwart von Natriumacetat vollziehen zu lassen. Außer etwa 50% der Theorie an Amidosäure wurden 10% *o*-Azoxyzimtsäure erhalten, Carbostyril konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. *m*- und *p*-Azoxyzimtsäure sind schon auf elektrolytischem Wege von C. Marie[2]) dargestellt worden, die *o*-Verbindung ließ sich so aber nicht gewinnen.

Sie wird von Lösungsmitteln nur sehr schwer aufgenommen, dagegen krystallisiert das Natriumsalz leicht aus Sodalösung. Die *o*-Amino-zimtsäure wurde durch rauchende Salzsäure als salzsaures Salz abgeschieden und durch Überführung in die Benzoylverbindung charakterisiert[3]); als noch bequemer erwies sich die bisher nicht näher untersuchte Acetylierung der Säure, die durch Schütteln der wäßrigen, salzsauren Lösung mit Essigsäureanhydrid leicht gelingt.

[1]) Diese Berichte **41**, 2689 [1908]. [2]) Compt. rend. **140**, 1248 [1905].
[3]) Reißert, diese Berichte **38**, 3423 [1905].

o-Acetamino-zimtsäure zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Carbostyril; konzentrierte Salzsäure verseift beim Kochen; Essigsäureanhydrid bewirkt beim Erhitzen nochmalige Acetylierung, zugleich tritt Wasser aus unter Bildung von Bis-*o*,*o*-diacetamino-zimtsäure-

III. 

anhydrid (III.). Die freie *o*-Diacetamino-zimtsäure läßt sich hieraus durch Alkali nicht gewinnen, da immer gleichzeitig eine Acetylgruppe abgespalten wird, dagegen gelingt die Darstellung leicht durch Kochen mit Natriumacetatlösung und Essigsäure.

10 g fein zerriebene *o*-Nitrozimtsäure werden in einer Lösung von 11 g Natriumacetat, 35 g Eisessig und 45 g Wasser suspendiert und durch einen Rührer in ständiger Bewegung gehalten. Es werden allmählich 10 g Zinkstaub eingetragen und die Temperatur auf 40—45° gehalten. Nach etwa 2 Stunden wird noch kurze Zeit auf 55° erhitzt. Die Säure ist jetzt bis auf Spuren in Lösung gegangen, die Flüssigkeit hat sich orange gefärbt und Krystalle der Azoxyverbindung abgeschieden. Aus dem Filtrat wird durch Versetzen mit Salzsäure und Einengen noch etwas Azoxysäure, in unreinem Zustande, gewonnen. Die Aminozimtsäure wird durch rauchende Salzsäure oder Einleiten von Chlorwasserstoff unter Kühlung isoliert und durch Umlösen aus Wasser und rauchender Säure gereinigt. Die mit Natriumacetat gewonnene freie Amidosäure wird aus Wasser und dann aus Toluol krystallisiert und zeigt den Schmp. 158° der Literaturangaben.

o-Acetamido-zimtsäure.

Die salzsaure Amidosäure wird in der 15-fachen Menge Wasser gelöst; auf Zugabe von 2 Teilen Essigsäureanhydrid scheidet sich die Verbindung bald ab. Sie läßt sich auch aus der ursprünglichen Reduktionsflüssigkeit direkt gewinnen und wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in feinen, sternförmig vereinigten, schwach gelben Nadeln vom Schmp. 248—249° (unter Aufschäumen) erhalten. Sie ist meist schwer löslich, etwas leichter in Essigester, Aceton und heißem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Eisessig. Die alkoholische Lösung fluoresciert schwach.

0.1451 g Sbst.: 0.3421 g CO_2, 0.0742 g H_2O. — 0.1742 g Sbst.: 10.2 ccm N (15.5°, 755 mm).

$C_{11}H_{11}O_3N$. Ber. C 64.36, H 5.40, N 6.83.
Gef. » 64.30, » 5.72, » 6.88.

o-Acetamino-zimtsäuremethylester.

Die Verbindung wird leicht durch Schütteln der Säure in Sodalösung mit Dimethylsulfat erhalten und krystallisiert aus Benzol und Ligroin in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 137°; sie ist im allgemeinen leicht löslich, schwer in Wasser und Ligroin.

0.1573 g Sbst.: 8.45 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{12}H_{13}O_3N$. Ber. N 6.39. Gef. N 6.23.

Die Substanz ist identisch mit der von Friedländer und A. Weinberg[1]) aus *o*-Aminozimtsäureester dargestellten Acetylverbindung.

Bis-*o*,*o*-diacetamino-zimtsäureanhydrid (Formel III).

5 g reine Acetaminozimtsäure wurden in 35 g Essigsäureanhydrid gelöst und eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade hinterbleibt eine gelbe, harzige Masse, aus der sich beim Verrühren mit Alkohol das Anhydrid krystallinisch abscheidet. Rohausbeute 60 % der Theorie. Aus Alkohol oder Chloroform und Ligroin umkrystallisiert, bildet die Verbindung farblose, quadratische Blättchen; sie schmilzt bei 156—157° zu einer trüben, zähen Masse, die bei 158° leichtflüssig und klar wird. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Äther, Ligroin und Wasser. Gegen hydrolysierende Einflüsse ist das Anhydrid recht beständig; Wasser löst selbst nach mehrstündigem Kochen nur Spuren, Natronlauge wirkt erst bei Wassertemperatur leicht, Sodalösung schwieriger ein unter gleichzeitiger Abspaltung einer Acetylgruppe. Beim Ansäuern fällt *o*-Acetamino-zimtsäure vom Schmp. 248—249° aus.

0.1232 g Sbst.: 0.2942 g CO_2, 0.0565 g H_2O. — 0.1413 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{26}H_{24}O_7N_2$. Ber. C 65.52, H 5.08, N 5.88.
Gef. » 65.13, » 5.13, » 6.12.

0.1469 g Sbst. in 19.7 g Benzol gaben eine Siedepunktserhöhung von 0.041°, 0.2980 g von 0.081°.

Mol.-Gew. Ber. 476. Gef. 473, 486.

o-Diacetamino-zimtsäure, $C_6H_4 \begin{cases} CH:CH.COOH \\ N(CO.CH_3)_2 \end{cases}$.

Das Anhydrid wird mit der zwanzigfachen Menge Natriumacetatlösung und etwas Eisessig gekocht, bis völlige Lösung erfolgt ist. Nach dem Erkalten wird ausgeäthert, wenig Salzsäure zugefügt und nochmals extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden mit Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand vom Äther im Vakuum neben Alkali entsäuert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhält man kurze Prismen mit schwach gelbem Schimmer vom Schmp. 158°.

0.1506 g Sbst.: 0.3493 g CO_2, 0.0750 g H_2O. — 0.1465 g Sbst.: 7.5 ccm N (20°, 730 mm).

---

[1]) Diese Berichte **15**, 1422 [1882].

$C_{13}H_{13}O_4N$. Ber. C 63.13, H 5.30, N 5.67.
Gef. » 63.26, » 5.57, » 5.73.

Die Säure ist leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Wasser und Ligroin. Natronlauge spaltet schon in der Kälte auch bei starker Verdünnung fast quantitativ eine Acetylgruppe ab, Soda wirkt erst bei höherer Temperatur schnell ein. Dieses Verhalten ergibt sich aus folgenden Titrationen.

0.1508 g Sbst. wurde in Wasser und einem Überschuß von $^n/_{10}$-Natronlauge gelöst und nach einigen Stunden zurücktitriert.

Ber. für Monoacetsäure + Essigsäure 12.2 ccm. Gef. 11.69 ccm.

0.1169 g Sbst. in $^n/_5$-Soda gelöst, sofort zweimal zurücktitriert (Indicator Methylorange, Umschlag unscharf.)

Ber. 2.37 ccm. Gef. 2.0, 2.6 ccm.

Behandelt man die Säure mit Sodalösung und Dimethylsulfat, so erhält man den Ester der Monoacetsäure.

o-Azoxy-zimtsaures Natrium.

Die rohe Azoxysäure wird zweimal aus wenig kalt gesättigter Sodalösung bei Wasserbad-Temperatur umkrystallisiert. Je nachdem die Abscheidung schnell oder langsam vor sich geht, erhält man das Salz in dünnen, orangeroten, unregelmäßig sechsseitigen Blättchen oder in derben, granatroten, blättrig-spießigen Aggregaten. Es enthielt 14 Moleküle Krystallwasser, die im Vakuum über Schwefelsäure vollständig entwichen. Die wasserfreie Verbindung ist hygroskopisch, während die krystallwasserhaltige allmählich an trockner Luft verwittert.

0.2492 g Sbst. verloren 0.099 g H_2O. — 0.1458 g Sbst.: 0.3014 g CO_2. — 0.1623 g Sbst.: 10.4 ccm N (18°, 753 mm). — 0.1744 g Sbst.: 0.0635 g Na_2SO_4.

$C_{18}H_{12}O_5N_2Na_2 + 14H_2O$. Ber. H_2O 39.75. Gef. H_2O 39.72.

$C_{18}H_{12}O_5N_2Na_2$. Ber. C 56.52, H 3.16, N 7.33, Na 12.06.
Gef. » 56.38, — » 7.45, » 11.81.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und überschüssiger, kalter Sodalösung. Die wasserhaltige Form schmilzt bei 86° im Krystallwasser, gibt dieses gegen 165° unter Aufschäumen ab und schwärzt sich dann, ohne wieder zu schmelzen, gegen 200°. Die wasserfreie Substanz ist etwas heller gefärbt und schmilzt nicht.

o,o-Azoxy-zimtsäure.

Die aus dem Natriumsalz in Freiheit gesetzte Säure ist außerordentlich schwer löslich und infolgedessen umkrystallisiert in ausreichenden Mengen nur schwer erhältlich. Am besten krystallisiert sie aus sehr viel Eisessig oder auch Amylalkohol und bildet dann mikroskopisch feine, zu Büscheln vereinigte Prismen von intensiv

orangegelber Farbe. Der Schmelzpunkt ist 218° unter Zersetzung, kurz vorher erfolgt Dunkelfärbung.

o,o-Azoxy-zimtsäuredimethylester.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat, so fällt das Silbersalz als orangegelber, krystallinischer Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und trocknem Äther, verrührt mit wenig Äther und läßt Jodmethyl einen Tag lang einwirken. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit wird der Rückstand mit Amylalkohol auf dem Wasserbad digeriert und vom Jodsilber abfiltriert. Beim Abkühlen scheidet sich der Ester in feinen, flachen Nadeln, welche Orangefärbung und Goldglanz zeigen, ab. Er schmilzt nach vorherigem Sintern bei 186° zu einer tiefroten Flüssigkeit.

Reduktion der o-Nitrophenyl-dibrom-propionsäure (W. T.).

Zum Unterschied von der *o*-Nitrozimtsäure reagiert ihr Bromierungsprodukt äußerst energisch gegen Reduktionsmittel. In essigsaurer Lösung wird es schon bei 0° vollständig verändert. Dieses Verhalten wird wahrscheinlich durch die nur locker gebundenen Bromatome bewirkt; so hat Liebermann[1]) auch beim Zimtsäuredibromid beobachtet, daß in alkoholischer Lösung durch Zinkfeile leicht Zimtsäure regeneriert wird. Bei der bromierten Nitrosäure erleichtert die durch die Loslösung der Bromatome hervorgerufene Reaktionsschwingung den Angriff des Wasserstoffs. Die *o*-Nitrophenyl-dibrompropionsäure wurde nach Baeyer[2]) durch Eintragen von *o*-Nitrozimtsäure in flüssiges Brom dargestellt. Beim Verarbeiten von Mengen nicht über 10 g erhält man 85 % der Theorie.

10 g Säure wurden in 50 g Eisessig in der Wärme gelöst, 10 g Wasser zugegeben und in Eis gekühlt. Dann werden 10 g Zinkstaub langsam eingerührt und 40 g Wasser nach Eintritt der Reaktion allmählich zugefügt. Es tritt Gelbfärbung auf und Abscheidung geringer Mengen von *o*-Azoxy-zimtsäure. Nach einstündiger Einwirkung wird die Masse in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet, wobei ca. 80 % der Theorie an *o*-Amido-zimtsäure erhalten werden.

---

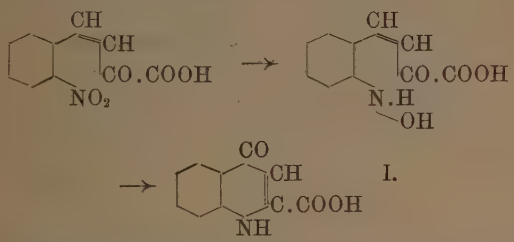
[1]) Diese Berichte **28**, 2242 [1895]. [2]) Diese Berichte **13**, 2257 [1880].

302. Gustav Heller: Über Reduktion und Derivate der *o*-Nitro-cinnamoyl-ameisensäure.

(Mitteil. aus dem Laborat. für angew. Chem. von E. Beckmann in Leipzig.)

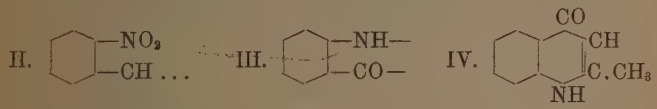
(Eingegangen am 9. Juni 1910.)

Die Reduktion der *o*-Nitro-cinnamoyl-ameisensäure lieferte ein durchsichtiges Resultat lediglich bei der Anwendung von Eisenvitriol und Ammoniak, welches wegen der leichten Umwandlung in Indigo mit entsprechender Vorsicht zugegeben wurde. Dabei konnte dann erreicht werden, daß sämtlicher Kohlenstoff im Molekül verblieb. Die Reaktion verläuft in folgender Art:



I.

Es wird also in der ersten Phase der Reaktion die Nitrogruppe zur Hydroxylaminverbindung reduziert, und dann findet Ringschluß unter gleichzeitiger Sauerstoff-Wanderung statt. Diesen Vorgang näher zu verfolgen, ist bisher nicht gelungen. Es sei nur darauf hingewiesen, daß ihm die Tendenz zugrunde liegt, nach der Verbindungen mit der Gruppierung II oder auch unvollständig reduzierte Substanzen dieser



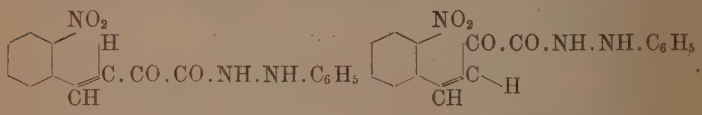
Art in solche von der Formel III übergehen — eine Tatsache, welche von G. Heller und A. Sourlis[1]) zum ersten Male beim γ-Keto-hydrochinaldin (IV) als auch für den Sechsring geltend nachgewiesen wurde[2]); sie haben ferner diese Verbindung in die zugehörige Carbonsäure übergeführt, deren Formel keinem Zweifel unterliegt. Mit dieser γ-Keto-hydrochinaldin-α-carbonsäure ist nun die vor-

[1]) Diese Berichte **41**, 2692 [1908].

[2]) Weiteres über diese Umlagerungen siehe Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 154; diese Berichte **41**, 2695 [1908]. Eingehender wird der Gegenstand in einer demnächst in den Berichten der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften erscheinenden Abhandlung erörtert werden.

liegende Substanz (I) identisch, was mit dem angenommenen Symbol durchaus in Einklang steht.

Die *o*-Nitro-cinnamoyl-ameisensäure wurde nach den Angaben von A. Baeyer und Drewsen[1]) dargestellt und durch einige Derivate charakterisiert. Dabei stellte sich die interessante Tatsache heraus, daß Phenylhydrazin mit der Ketonsäure nicht unter Hydrazonbildung reagiert, sondern ein Hydrazid liefert, und es gelang weiter, die Verbindung in zwei, durch ihr chemisches Verhalten unterschiedenen Formen darzustellen. Da hierfür sehr wahrscheinlich die Doppelbindung Veranlassung ist, so möge die eine Substanz, welche nur schwach gelb ist, als *cis*-Form, die andere etwas intensiver gelbe als *trans*-Hydrazid bezeichnet werden. Das erste Produkt ist das weniger beständige und reaktionsfähigere; es entsteht beim Zusammengeben der kalten, alkoholischen Lösungen der Komponenten und geht gegen 100° im festen Zustande, sowie auch durch Umkrystallisieren aus Essigsäure in die andere Form über. Ihrer Konstitution nach wären die beiden Verbindungen in folgender Weise zu unterscheiden:



cis- *trans-*

Sie gewinnen dadurch an Interesse, daß die *cis*-Form noch die charakteristische Reaktion der Ausgangssäure zeigt, nämlich leicht in Indigo überzugehen, und dessen Bildung tritt hier sogar glatter ein als bei der Säure; die isomere Substanz zeigt diese Reaktion nicht. Die beiden Symbole werden dadurch wahrscheinlich, daß diejenige Form offenbar nur leicht Indigo geben kann, welche das seiner Stellung nach in beiden Verbindungen verschiedene Wasserstoffatom den beiden anderen Gruppen zugewandt enthält, welche am Ringschluß bei der Bildung des Farbstoffs beteiligt sind.

Experimenteller Teil.

(Mit Edmund Weidner.)

Reduktion der *o*-Nitro-cinnamoyl-ameisensäure.

2 g Säure wurden in 30 g Äther gelöst und zu einer Lösung von 15.5 g Eisenvitriol in 75 g Wasser in einer Stöpselflasche hinzugegeben. Es wird jetzt Ammoniak in kleinen Anteilen zugefügt und geschüttelt, wobei man die Temperatur auf Handwärme ansteigen

[1]) Diese Berichte **15**, 2862 [1882].

läßt. Nach Zugabe von überschüssigem Ammoniak wird noch zwei Stunden geschüttelt. Die Flüssigkeit wird dann abgesogen, auf ein kleines Volumen eingedampft und angesäuert; die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Ligroin umkrystallisiert und schmelzen bei 167°. Durch ihre Eigenschaften und den direkten Vergleich erwiesen sie sich als γ-Ketohydrochinaldin-α-carbonsäure (Formel I).

0.1084 g Sbst.: 7.0 ccm N (14°, 757 mm).

$C_{10}H_7O_3N$. Ber. N 7.4. Gef. N 7.5.

o-Nitro-cinnamoyl-ameisensäureäthylester.

Der Ester wird durch Erhitzen der Säure mit der vierfachen Menge absoluten Alkohols und ebensoviel alkoholischer Salzsäure erhalten. Nach dem Konzentrieren der Lösung krystallisiert die Verbindung und wird aus absolutem Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmp. 71° erhalten.

0.2266 g Sbst.: 11.6 ccm N (16°, 748 mm).

$C_{12}H_{11}O_5N$. Ber. N 5.6. Gef. N 5.8

In den gebräuchlichen Solvenzien, einschließlich Ligroin, ist die Substanz leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol; sie verhält sich gegen Reduktionsmittel ziemlich indifferent.

cis-o-Nitro-cinnamoyl-ameisensäure-phenylhydrazid.

Die Säure wird in Alkohol gelöst, Phenylhydrazin zugegeben und unter Eiskühlung stehen gelassen, worauf sich die Verbindung nach kurzer Zeit abscheidet. Sie ist schwer löslich in Äther, sehr leicht in Aceton, mäßig schwer in warmem Chloroform und krystallisiert aus Aceton auf Zusatz von Petroläther in schwach gelben, feinen Nadelbüscheln. Beim Erhitzen beginnt die Substanz gegen 100° sich gelb zu färben, wobei sie sich umlagert, und zeigt dann den Schmelzpunkt des Isomeren. Sie gibt die Bülowsche Hydrazid-Reaktion. Auch durch Umkrystallisieren aus 50-prozentiger Essigsäure erfolgt die Bildung der *trans*-Form.

0.1133 g Sbst.: 13.1 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{16}H_{13}O_4N_3$. Ber. N 13.50. Gef. N 13.29.

Charakteristisch ist die leichte und glatte Indigo-Bildung, die sehr rasch erfolgt, wenn die Substanz in feiner Suspension mit alkalisiertem Wasser in Berührung ist; eine Lösung tritt dabei nicht ein, sondern direkte Blaufärbung. Das abgespaltene Phenylhydrazin läßt sich im Filtrat durch Fehlingsche Lösung nachweisen. Beim Aufbewahren im Dunkeln hat der Körper schon nach wenigen Tagen die Fähigkeit zur Farbstoffbildung verloren und ist gelb geworden. Im Exsiccator war die Substanz länger haltbar.

trans-o-Nitro-cinnamoyl-ameisensäure-phenylhydrazid.

Die Verbindung wird außer durch Umlagerung des Isomeren direkt erhalten, wenn man 1 g *o*-Nitro-cinnamoyl-ameisensäure in 50-prozentiger Essigsäure löst und heiß mit Phenylhydrazin versetzt; das Kondensationsprodukt scheidet sich alsbald ab und krystallisiert aus Essigsäure in gelben Nadeln, sowie auch aus Alkohol. In Aceton löst sich die Verbindung schwerer als die *cis*-Form, und diese Lösung ist fast farblos; durch Ligroin werden daraus nur schwach gefärbte Nadelbüschel abgeschieden, die aber chemisch nicht verändert sind. Der Schmelzpunkt ist 222° unter Zersetzung,

0.1484 g Sbst.: 0.3342 g CO_2, 0.0590 g H_2O. — 0.1464 g Sbst.: 0.3320 g CO_2, 0.0560 g H_2O. — 0.1100 g Sbst.: 13.0 ccm N (17°, 755 mm). — 0.1190 g Sbst.: 14.3 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{16}H_{13}O_4N_3$. Ber. C 61.70, H 4.2, N 13.50.
Gef. » 61.41, 61.84, » 4.4, 4.3, » 13.55, 13.6.

Die Verbindung löst sich weder in Alkali noch in Säuren und gibt die Bülowsche Reaktion. Durch alkoholisches Alkali findet Verseifung statt, aber zugleich tiefer greifende Veränderung der Säure.

o-Nitro-cinnamoyl-ameisensäureester-phenylhydrazon.

1 g Substanz wurden in der 15—20-fachen Menge Alkohol gelöst und 0.5 g Phenylhydrazin in Essigsäure hinzugegeben. Es scheiden sich rote Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 143° zeigen und durchgängig leicht löslich sind.

0.1074 g Sbst.: 11.7 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{18}H_{17}O_4N_3$. Ber. N 12.4. Gef. N 12.46.

0.1712 g Sbst. in 51.7 g Äthylenbromid gaben eine Depression von 0.098°.

Mol.-Gew. Ber. 339. Gef. 307.

Die Verbindung gibt keine Bülowsche Hydrazidreaktion, löst sich weder in Alkalien noch in Säuren und zersetzt sich beim längeren Kochen mit diesen Reagenzien.

o-Nitro-cinnamoyl-ameisensäure-oxim.

3 g Säure wurden in 50-prozentiger Essigsäure gelöst und eine Lösung von 1.7 g Hydroxylaminchlorhydrat, welche mit Natriumacetat versetzt war, hinzugegeben. Nach einhalbstündigem Erwärmen schieden sich flache, farblose Nadeln ab, die Krystallwasser enthielten. Sie beginnen bei 110° zu sintern und geben erst gegen 134° ihr Krystallwasser vollständig ab, wobei die Substanz wieder fest wird und dann gegen 157° nochmals schmilzt. Durch Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Lösungsmittel geht sie leicht wieder in die Hydrat-Form über. Aus trocknem Essigester unter Zusatz von Chloroform oder aus absolutem Äther und Ligroin krystallisiert sie wasserfrei und zeigt dann nur den höheren Schmelzpunkt. Dagegen wird im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur das Krystallwasser auch bei mehrtägigem Stehen nicht vollständig entfernt. Die analysierte Verbindung war wasserfrei.

0.1312 g Sbst.: 0.2420 g CO_2, 0.0478 g H_2O. — 0.0818 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{10}H_8O_5N_2$. Ber. C 50.5, H 3.4, N 11.9.
Gef. » 50.3, » 4.0, » 12.0.

Die Verbindung gibt auch beim Erwärmen mit Alkali keinen Indigo und wird durch Salzsäure beim Kochen nur sehr unvollständig gespalten.

---

303. F. Raschig: Herstellung von wasserfreiem Hydrazin.

(Eingegangen am 15. Juni 1910.)

Entgegen den bisher in der Literatur enthaltenen Angaben läßt sich Hydrazinhydrat leicht durch gewöhnliches Ätznatron vollständig von seinem Wassergehalt befreien und in Hydrazin überführen. Man bringt zu dem Behuf in einen Fraktionierkolben mit langem Abflußrohr 100 g käufliches Hydrazinhydrat, fügt 100 g gewöhnliches Ätznatron, in Stücke von Erbsengröße zerschlagen, hinzu, verschließt den Kolben mit einem Korkstopfen, den man zum Schutz vor den Hydrazindämpfen mit Stanniol umwickelt hat und heizt nun in einem Ölbade langsam an. Dabei richtet man sich so ein, daß erst nach 2 Stunden die Temperatur des Ölbades beim Siedepunkt des Hydrazins, 113°, angekommen ist. In dieser Zeit löst sich das Natron vollständig auf; und nun erwärmt man weiter bis zu einer Außentemperatur von 150°. Dabei destilliert absolut wasserfreies Hydrazin als ölige, an der Luft ziemlich stark rauchende Flüssigkeit über, und zwar in einer Menge von etwas über 60 g, also in fast theoretischer Ausbeute.

Es wird in einer trocknen Glasstopfenflasche aufgefangen und hält sich darin sehr gut. Auch nach längerem Aufbewahren ist ein Festbrennen des Glasstopfens nicht beobachtet worden.

Bei diesem Verfahren hat man nur darauf zu sehen, daß zur Zeit, wo die Destillation beginnt, alles Natron gelöst ist, und daß die Dämpfe nicht mit organischen Substanzen, Kork oder Kautschuk in Berührung kommen. Daher kann man nicht gut einen Kühler an den Destillierkolben anschließen, sondern muß das Ablaufrohr des Kolbens so lang wählen und so langsam destillieren, daß dieses Rohr bei Luftkühlung zum Niederschlagen der Dämpfe ausreicht.

Vor dem Einatmen der Dämpfe soll man sich nach Möglichkeit hüten; es sind mehrfach unangenehme Folgen, Benommensein und Schwindelanfälle, darauf beobachtet worden.

Ludwigshafen a. Rh., den 14. Juni 1910.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorfer Straße 26.

Sitzung vom 27. Juni 1910.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vizepräsident.

Nachdem das Protokoll der letzten Sitzung genehmigt ist, begrüßt der Vorsitzende die auswärtigen Mitglieder, HHrn. Prof. Dr. P. Askenasy (Karlsruhe), und Prof. Dr. Wl. Timofejew (Charkow), sowie als Gast Hrn. Privatdozent Dr. G. Petrenko (Charkow).

Der Vorsitzende teilt mit, daß die Allerhöchste Genehmigung zu der der Deutschen Chemischen Gesellschaft von der Firma Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M. gemachten Schenkung von 60 000 Mk.[1]), aus deren Mitteln der Fonds für chemische Sammelliteratur begründet wurde, erteilt worden ist.

Ferner ist eine Benachrichtigung eingegangen, daß in Moskau eine »Gesellschaft für die Beförderung der experimentellen Wissenschaften und deren praktischen Anwendungen des Namens Christoph Ledenzow« gebildet ist. Die Tätigkeit dieser Gesellschaft ist durch eine großmütige Schenkung von Christoph Ledenzow gesichert, bestehend in einem Kapital, das am Ende des Jahres 1910 die Summe von zwei Millionen Rubel erreichen wird. Nach § 1 der Statuten verfolgt die Gesellschaft folgende Ziele: a) Beförderung der Entdeckungen und Forschungen im Gebiete der Naturwissenschaften, b) Beförderung der Erfindungen und Vervollkommnungen im Gebiete der Technik, c) Prüfung und Ausführung der wissenschaftlichen und technischen Erfindungen und Vervollkommnungen. Die Personen und Anstalten, welche sich mit der Gesellschaft in Verbindung zu setzen wünschen, haben sich an die folgende Adresse zu wenden:

»Rußland, Moskau, dem Vorstande der Gesellschaft für die Beförderung der experimentellen Wissenschaften des Namens Christoph Ledenzow.«

---

[1]) Vergl. diese Berichte **42**, 4689, 4925 [1909]; **43**, 761 [1910].

Endlich wird eine Aufforderung zur Teilnahme an dem dritten Deutschen Kolonialkongreß vorgelegt, der vom 6.—8. Oktober 1910 im Reichstagsgebäude in Berlin stattfinden wird.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen:

Hr. Popoff, P., Leipzig;
» Fürstenberg, Dr. L., Kiel;
» Chaw, W. E., Dresden;
» Komnenos, Prof. Dr. T., Athen;
» Kreider, H. R., Baltimore;
» Loomis, N. E., » ;
Hr. Loy, S. K., Baltimore;
Frl. Harrison, J. P., » ;
Hr. White, G. F., Franklin-Park;
» Dötsch, E., Baltimore;
» Isler, M., Zürich;
» Madinaveitia y Tabuyo, A., Zürich.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Müller, Dr. Arthur, Promenadenstr. 45, Fürstenwalde (durch H. Großmann und A. Byk);

Ham, Dr. W., Hôtel Pfauen, Zürich (durch E. Bamberger und R. Willstätter);

Thiess, Dr. Karl, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. (durch G. Kränzlein und O. Spangenberg);

Borinski, Dr., Institut für physiologische Chemie, Nowawes (durch E. Sauer und P. Jacobson).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp; herausgegeben von J. Troeger und E. Baur. Für 1905—1908. Heft 9. Braunschweig 1910.
845. Scholtz, M. Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie. Band I, Anorganischer Teil. Heidelberg 1910.
846. Byk, A., Einführung in die kinetische Theorie der Gase. Band I: Die idealen Gase. Leipzig und Berlin 1910.
847. Meusel, E. Die Materie der chemischen Elemente und das Wesen der chemischen Reaktion. Leipzig 1910.
848. Guareschi, I. Storia della Chimica. VIII. La Chimica in Italia. dal 1750 al 1800. Torino 1909.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus.

Der Schriftführer: F. Mylius.

Mitteilungen.

304. Paul Schorigin: Über die Natriumalkyle und über ihre Reaktion mit den Äthern.

[Mitt. aus dem Chem. Laborat. der Kais. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingeg. am 30. Mai 1910; mitgeteilt in der Sitzung am 13. Juni von Hrn. C. Mannich.)

In Fortsetzung meiner früheren Arbeiten[1]) über die metallorganischen Natriumverbindungen habe ich die Zersetzung von Natriumäthyl durch Wärme näher untersucht, denn in der Literatur finden sich über diesen Gegenstand nur dürftige und widersprechende Angaben. Nach Buckton[2]) zersetzt sich Natriumäthyl in folgendem Sinne:

$$Hg(C_2H_5)_2 + 2Na = Hg + 2C_2H_5Na.$$
$$2C_2H_5Na + 2Hg = 2NaHg + C_2H_4 + C_2H_6.$$

Nach dieser Gleichung müssen Äthan und Äthylen im gleichen Volumen entstehen; Buckton hatte aber diese Folgerung experimentell nicht geprüft. Nach Krafft und Göttig[3]) soll die Zersetzung von metallorganischen Natriumverbindungen in anderer Richtung erfolgen:

$$(RNa)_n = \frac{n}{2} R_2 + \frac{n}{2} Na_2$$

oder in unserem Falle:

$$2C_2H_5Na = Na_2 + C_4H_{10}.$$

Bei meinen Versuchen wurde das Gesamtvolumen von entstandenen Gasen gemessen und das erhaltene Gasgemisch nach den üblichen Methoden analysiert. Es erwies sich, daß diese Gase aus einem Gemisch von Äthan und Äthylen bestehen (Butan wurde nicht gefunden), und daß bei völligem Abschluß von Feuchtigkeit diese beiden Gasarten in annähernd gleichem Volumen anwesend sind; bei sechs Versuchen wurde das Verhältnis Äthan : Äthylen 0.98; 1.007; 1.06; 0.96; 1.02; 0.98; im Mittel = 1.001 gefunden. Die Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren verändert dieses Verhältnis sehr, denn Wasser reagiert mit Natriumäthyl unter Äthanbildung.

Das Verhältnis Äthan : Äthylen wird in diesem Falle selbstverständlich größer als 1.

Bei Einwirkung von Natrium auf Quecksilberdiäthyl in einer Lösung von trocknem Petroläther oder Hexan beobachtet man die Bildung

[1]) Diese Berichte **40**, 3111 [1907]; **41**, 2711, 2717, 2723 [1908].
[2]) Ann. d. Chem. **112**, 220 [1859]. [3]) Diese Berichte **21**, 3180 [1888].

von schwarzen selbstentzündlichen Krusten auf der blanken Natriumoberfläche, welche offenbar ein Gemisch von Natriumäthyl und Natriumamalgam enthalten, die Flüssigkeit selbst bleibt aber klar. Merkwürdigerweise verläuft diese Reaktion ganz anders, wenn man anstatt Petroleumäther absoluten Äthyläther (sorgfältig von Alkohol befreit, über Natrium destilliert und aufbewahrt) verwendet; bei derselben Versuchsanordnung (in einer Wasserstoff-Atmosphäre) bildet sich dabei ein voluminöser grauweißer Niederschlag, welcher nur bisweilen selbstentzündlich ist; er löst sich klar in Wasser und die Lösung enthält Alkohol. Dieser Niederschlag ist offenbar Natriumalkoholat:

$$C_2H_5Na + O(C_2H_5)_2 = C_2H_5ONa + C_2H_6 + C_2H_4.$$

Die Richtigkeit dieser Voraussetzung habe ich experimentell geprüft:

1. durch die Analyse (Natriumbestimmung) des betreffenden Niederschlags;

2. durch die Isolierung von Äthylalkohol, welcher bei der Auflösung des Niederschlags im Wasser entsteht (Ausbeute ca. 33 % der theoretischen);

3. durch Volumenmessung und Gasanalyse der gasförmigen Reaktionsprodukte; die Ausbeute an Äthan und Äthylen wurde dabei zu 80 % der theoretischen gefunden.

Diese Reaktion könnte man bezüglich ihres Verlaufs auf zweierlei Weise formulieren:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_2H_5-O \\ C_2H_5 \end{matrix} + NaC_2H_5 = C_2H_6 + C_2H_4 + NaOC_2H_5.$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_2H_5-O \\ C_2H_5 \end{matrix} + NaC_2H_5 = C_2H_5ONa + C_2H_4 + C_2H_6.$$

Nach beiden Schematen erhält man dieselben Reaktionsprodukte; um zwischen ihnen zu entscheiden, habe ich die Einwirkung von Natriumisoamyl (aus Quecksilberdiisoamyl und Natrium) auf Äthyläther untersucht. Es erwies sich, daß dabei Äthylalkohol mit einer Ausbeute von 34 % der theoretischen entsteht; die Bildung von Isoamylalkohol wurde nicht beobachtet. Die erhaltenen Resultate sprechen also für das zweite Schema:

$$\begin{matrix} C_2H_5-O \\ C_2H_5 \end{matrix} + NaC_5H_{11} \longrightarrow C_2H_5ONa.$$

Diese Annahme wurde weiter bestätigt durch die Untersuchung der Reaktion zwischen Natriumäthyl und Phenetol, bei welcher Phenol mit einer Ausbeute von 50—60 % der theoretischen gebildet wird.

In derselben Weise reagiert mit Natriumäthyl auch Anisol.

Diese neue Reaktion scheint mir sehr merkwürdig zu sein, denn sie zeigt, in welchem Grade die Natriumalkyle den metallorganischen Magnesiumverbindungen an Reaktionsfähigkeit überlegen sind. Die individuellen magnesiumorganischen Verbindungen bilden mit den Äthern bekanntlich [1]) außerordentlich leicht sehr beständige komplexe Verbindungen MgRX.Ae und MgRX.2Ae; dieselben Äther werden durch Natriumalkyle einfach zersetzt, obgleich sie im allgemeinen die beständigsten organischen Verbindungen repräsentieren.

Man kann allerdings auch in diesem Falle als die erste Phase eine Addition und die Bildung von komplexen Molekeln annehmen; in der zweiten Phase zerfallen dann diese Komplexe:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O + NaC_2H_5 = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\begin{matrix} Na \\ C_2H_5 \end{matrix} = C_2H_5ONa + C_2H_6 + C_2H_4.$$

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Die Zersetzung von Natriumäthyl.

Die Zersetzung von Natriumäthyl und die Ansammlung der entweichenden Gase wurde in einem einfachen Apparate ausgeführt, welcher im wesentlichen aus einem Kolben (von ca. 500 ccm Inhalt) mit Rückflußkühler und einem Gasometer (aus Glas von ca. 4 l Inhalt) bestand. Durch den Kork, welcher den Rückflußkühler mit dem Kolben verbindet, gehen noch ein Trichter (mit Hahn) und ein Zuleitungsrohr für den Stickstoff (ebenfalls mit einem Hahn). Das obere Ende des inneren Rohres des Rückflußkühlers ist verlängert, nach unten gebogen und mit zwei **U**-Röhren verbunden, welche mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther bis auf -80^0 abgekühlt werden. Diese **U**-Röhren verbindet man während des Versuchs an der anderen Seite mit dem oberen Hahn des Gasometers; als Sperrflüssigkeit verwendet man eine Lösung von ca. 350 g Kochsalz und ca. 100 g Kaliumhydroxyd in 1 l Wasser. Die Gase, welche aus dem Kolben entweichen, streichen also zuerst durch den Rückflußkühler, dann durch die abgekühlten **U**-Röhren und verdrängen aus dem Gasometer die Sperrflüssigkeit, welche daraus unten ausfließt. Das Ausflußrohr konnte so eingestellt werden, daß seine Öffnung immer in gleichem Niveau mit der Sperrflüssigkeit des Gasometers sich befand; dadurch wurde das Reaktionsgemisch stets unter Atmosphärendruck gehalten und ein Gasverlust sicher vermieden.

Alle Teile des Apparates werden vor dem Versuche sorgfältig getrocknet; nun preßt man in den Kolben 11—12 g Natriumdraht und verdrängt die Luft durch trocknen, reinen Stickstoff; dann stellt man den Stickstoffstrom ab, indem man den Hahn des Zuleitungsrohres verschließt, gießt in den

---

[1]) Siehe die Arbeiten von Tschelinzeff, diese Berichte **39**, 773, 1674, 1687 [1906] und a. a. O.

Kolben durch den Trichter 12.9 g ($^1/_{20}$ Grammmol.) Quecksilberdiäthyl, verbindet den Apparat mit dem Gasometer und erwärmt den Kolben auf einem Ölbade. Der Natriumdraht bedeckt sich dabei mit schwarzen Krusten, schmilzt und, wenn die Temperatur 100° erreicht, so beginnt eine heftige Gasentwicklung. Nach 2.5—3 Stunden, während welcher man die Temperatur allmählich bis auf 170° steigert, hört diese Gasentwicklung auf; man entfernt das Ölbad und treibt die Gase aus dem Apparat in den Gasometer durch einen raschen Strom von reiner, sorgfältig getrockneter Kohlensäure über. Nach 30 Minuten verschließt man den Gasometer; nach einer Stunde wird das erhaltene Gasvolumen abgelesen (das Gasometer war vorher auf Zehntel-Liter graduiert) und die Flüssigkeitssäule, unter deren Druck die Gase sich befinden, gemessen (spez. Gewicht der Sperrflüssigkeit = 1.24); ebenso werden markiert der Barometerstand und die Temperatur, damit man das erhaltene Volumen auf 0° und 760 mm reduzieren kann. Die Gase wurden dann nach den üblichen Methoden analysiert; die folgende Tabelle enthält die Resultate von drei solchen Versuchen; jedesmal wurde dieselbe Menge von Quecksilberdiäthyl (12.9 g) verwandt.

Gesamtvolumen in ccm (0° und 760 mm)	2898	2927	2985
Prozentgehalt an Äthan	33.46	33.29	31.53
» » Äthylen	34.17	33.06	29.66
Volumen an Äthan in ccm	970	974	941
» » Äthylen in ccm	990	968	886
Verhältnis dieser Volumina	0.98	1.007	1.06

Die Gase enthalten noch eine schwankende Menge von Wasserstoff, ca. 3—5 %. Daß der ungesättigte Kohlenwasserstoff, welcher bei der Gasanalyse durch Bromwasser absorbiert wurde, wirklich Äthylen ist, habe ich durch die Darstellung von Äthylenbromid bewiesen. Die Identität des übrig bleibenden gesättigten Kohlenwasserstoffes mit Äthan folgt unzweifelhaft aus dem Verhältnisse der Volumenkontraktionen, welche bei der Explosion seines Gemisches mit Sauerstoff und darauffolgender Behandlung mit Kalilauge beobachtet wurde; im Falle von Äthan muß nämlich die zweite Volumenkontraktion 0.8 der ersten sein, was auch tatsächlich beobachtet wurde, wenn die Beimengung von Wasserstoff vorher mit Hilfe von Palladiumasbest verbrannt worden war. Die Beimischung von Wasserstoff ist wahrscheinlich durch die Gegenwart von unvermeidlichen Feuchtigkeitsspuren bedingt; beim Pressen von Natriumdraht bildet sich auf der Oberfläche des Natriums eine gewisse Menge von Natriumhydroxyd; in der letzten Phase des Versuches, beim Durchleiten von Kohlensäure, muß dann Wasserstoff entstehen:

$$2\,NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O,$$
$$2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2.$$

In den bis auf — 80° abgekühlten U-Röhren erhält man nach der Beendigung des Versuches keine Flüssigkeit, was entschieden gegen die Bildung von Butan spricht.

Wenn man die Versuchsanordnung etwas verändert, indem man die Gase, welche nach der Beendigung der Reaktion aus dem Kolben durch die Kohlensäure verdrängt werden, in einem zweiten Gasometer gesondert ansammelt, so zeigt sich, daß die in beiden Gasometern aufgefangenen Gase verschiedene Zusammensetzung haben. Die Gase im ersten Gasometer enthalten mehr Äthan als Äthylen; im zweiten Gasometer findet das Umgekehrte statt, und zwar so, daß das Gesamtvolumen von Äthan sehr nahe gleich dem Gesamtvolumen von Äthylen ist. Die folgende Tabelle, welche die Resultate von drei solchen Versuchen enthält, veranschaulicht diese Verhältnisse.

Erstes Gasometer.			
Gesamtvolumen in ccm (0° und 760 mm)	2018	2000	2027
Prozentgehalt an Äthan	37.32	38.52	38.92
» » Äthylen	24.55	23.80	25.41
Volumen an Äthan in ccm	753	770	789
» » Äthylen in ccm	495	476	515
Verhältnis dieser Volumina	1.52	1.62	1.53
Zweites Gasometer.			
Gesamtvolumen in ccm (0° und 760 mm)	1074	1098	1016
Prozentgehalt an Äthan	18.30	18.63	18.83
» » Äthylen	46.28	42.30	47.64
Volumen an Äthan in ccm	197	204	191
» » Äthylen in ccm	496	478	484
Verhältnis dieser Volumina	0.39	0.42	0.39
Gesamtvolumen an Äthan in ccm . . .	950	974	980
» » Äthylen in ccm . . .	991	954	999
Verhältnis dieser Volumina	0.96	1.02	0.98

Da die Diffusionsgeschwindigkeiten von Äthan und Äthylen sich nur sehr wenig von einander unterscheiden, so wäre es für die Erklärung dieser eigentümlichen Verhältnisse am einfachsten anzunehmen, daß die Zersetzung von Natriumäthyl in zwei oder mehreren Phasen verläuft, indem zuerst Äthan und zuletzt Äthylen entweicht. Diese Annahme scheint indessen unhaltbar zu sein, denn es wäre schwierig, eine solche einfache Reaktion zu zergliedern.

Vielmehr muß man annehmen, daß Äthylen, welches auch im Anfange der Zersetzung im gleichen Volumen wie Äthan entsteht, mit irgend welchem Reaktionsprodukte, bezw. Reaktionskomponenten eine Lösung oder ein labiles Additionsprodukt bildet, welches dann mit der Zeit und mit der Erhöhung der Temperatur zersetzt wird.

Natriumäthyl und Äthyläther.

Bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Quecksilberdiäthyl in absolutem, sorgfältig von Alkohol gereinigtem, über Natrium destilliertem Äther bildet sich in der Flüssigkeit (in einer Wasserstoff-Atmosphäre) sehr rasch ein voluminöser, grauweißer Niederschlag, und das Reaktionsgemisch gerät in heftiges Sieden. Der Niederschlag wurde ohne Luftzutritt (im Wasserstoffstrome) in einem Goskeschen Asbest-Filtrierrohr abfiltriert und mit absolutem Äther gewaschen. Ein Teil dieses Niederschlages wurde dann aus dem Rohr schnell herausgenommen, im Vakuumexsiccator getrocknet, abgewogen, in Wasser aufgelöst, mit Schwefelsäure abgedampft und geglüht.

0.2702 g Sbst.: 0.2943 g Na_2SO_4.

C_2H_5ONa. Ber. Na 33.85. Gef. Na 35.32.

Der Mehrgehalt an Natrium erklärt sich leicht durch die Beimengung von kleineren Mengen metallischen Natriums; vielleicht ist auch etwas Natriumäthyl anwesend.

Der andere Teil des gesammelten Niederschlags wurde im Wasser gelöst, die Lösung angesäuert und destilliert; die ersten 5 ccm wurden mit geglühter Pottasche gesättigt, die obere Schicht abgetrennt und destilliert: alles geht bei 77—79° über (ca. 0.5 g).

Um bei dieser Reaktion Äthylalkohol in größerer Menge und bequemer zu erhalten, habe ich folgende Versuchsanordnung benutzt.

In einen Kolben, welcher mit einem Rückflußkühler, Trichter (mit Hahn) und Zuleitungsrohr für Wasserstoff versehen ist, preßt man 6 g Natriumdraht und gießt 75 ccm absoluten Äther ein; während des ganzen Versuchs wird ein Strom von reinem trocknem Wasserstoff durchgeleitet. Wenn die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, gießt man durch den Trichter 25 g Quecksilberdiäthyl hinzu: sobald das Sieden nachgelassen hat, erwärmt man den Kolben auf einem Wasserbade während einer Stunde. Nach dem Erkalten versetzt man mit absolutem Äther und fügt vorsichtig Wasser hinzu. Die wäßrige Schicht wird abgetrennt, mit Schwefelsäure neutralisiert und destilliert; dabei wird nur das erste Drittel des Destillats gesammelt und von neuem destilliert: die ersten 20 ccm werden mit Pottasche gesättigt, die obere Schicht abgehoben, mit geglühter Pottasche getrocknet und destilliert; man erhält dabei ca. 3.5 g einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit mit Alkoholgeruch und Sdp. 78°; sie zeigt eine intensive Jodoform-Reaktion. Um das erhaltene Produkt noch sicherer mit Äthylalkohol zu identifizieren, habe ich noch seinen *p*-Nitrobenzoesäureester nach Buchner und Meisenheimer[1]) dargestellt und den richtigen Schmp. 56—57° gefunden.

Für die Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte habe ich denselben Apparat benutzt, welcher schon oben beschrieben wurde (s. die Zer-

[1]) Diese Berichte **38**, 624 [1905].

setzung von Natriumäthyl). In dem Kolben befinden sich 5 g Natriumdraht und 40 ccm absoluter Äther (sorgfältig von Alkohol gereinigt und über Natrium destilliert), die Luft wird durch reinen trocknen Stickstoff verdrängt; man gießt nun durch den Trichter 6.5 g Quecksilberdiäthyl hinzu: der Stickstoffstrom wird abgestellt und der Apparat mit dem Gasometer verbunden: die U-Röhren werden dabei mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther bis auf -80^0 abgekühlt. Die Reaktion beginnt sogleich nach dem Zugießen von Quecksilberdiäthyl, sie wird von lebhafter Gasentwicklung begleitet. Nach einer halben Stunde erwärmt man den Kolben bis auf 60^0; nach 70 Minuten von dem Beginn der Reaktion an hört die Gasentwicklung auf, das Bad wird entfernt und die im Kolben anwesenden Gase durch einen Kohlensäurestrom in dasselbe Gasometer getrieben. Das auf 0^0 und 760 mm reduzierte Volumen erwies sich gleich 2675 ccm: die Gasanalyse ergab, daß die Gase 33.88 % Äthan und 33.82 % Äthylen enthalten: das Volumen des erhaltenen Äthans ist also gleich 905 ccm, das Volumen des Äthylens 906 ccm, das Verhältnis dieser beiden Volumina ist gleich 0.999.

Die Versuche über die Zersetzung von Natriumäthyl haben gezeigt, daß auch bei jener Reaktion ein Gemisch von gleichen Volumina Äthan und Äthylen entsteht; wenn man aber die betreffenden Gleichungen miteinander vergleicht:

$$\text{I.} \ldots\ldots \; Hg(C_2H_5)_2 + 2Na = HgNa_2 + C_2H_4 + C_2H_6,$$

$$\text{II.} \ldots\ldots \; Hg(C_2H_5)_2 + 2Na + 2(C_2H_5)_2O = Hg + 2C_2H_5ONa + 2C_2H_4 + 2C_2H_6,$$

so sieht man, daß bei der zweiten Reaktion das doppelte Gasvolumen gebildet wird; das findet auch in Wirklichkeit statt: bei den Versuchen von der ersten Art habe ich aus 13 g Quecksilberdiäthyl je 950—980 ccm Äthan und Äthylen erhalten; in Gegenwart von Äther habe ich aus 6.5 g Quecksilberdiäthyl je 905—906 ccm Äthan und Äthylen erhalten. Die maximalen Gasvolumina von Äthan und Äthylen, welche theoretisch aus 13 g Quecksilberdiäthyl bei der Einwirkung von Natrium entstehen können, sind je gleich 1120 ccm (0^0 und 760 mm): ebensoviel Äthan und Äthylen können theoretisch aus 6.5 g Quecksilberdiäthyl bei der Einwirkung von Natrium und Äther gebildet werden; daraus folgt, daß die Ausbeute an Äthan und Äthylen bei dem soeben beschriebenen Versuche 80 % der Theorie beträgt.

Natriumisoamyl und Äthyläther.

Die Versuchsanordnung bleibt genau dieselbe wie bei der soeben beschriebenen Einwirkung von Natriumäthyl auf Äthyläther. Man nimmt ein Gemisch von 125 ccm absolutem Äther (über Natrium destilliert), 7 g Natriumdraht und 25 g Quecksilberdiisoamyl und erhält schließlich ca. 2.3 g Äthylalkohol, Sdp. 78^0. Die Ausbeute beträgt 34 % der Theorie.

Natriumäthyl und Phenetol.

Man nimmt ein Gemisch von 6 g Natriumdraht, 60 ccm Hexan, 25 g Quecksilberdiäthyl und 40 ccm Phenetol[1]). Die Reaktion beginnt von selbst, in der Flüssigkeit entsteht ein weißer Niederschlag und das Gemisch gerät in heftiges Sieden; wenn das Sieden nachgelassen hat, erwärmt man den Kolben auf einem Ölbade während 2 Stdn. auf 80—140°. Nach dem Erkalten versetzt man mit 100 ccm Hexan und dann vorsichtig mit Wasser. Die wäßrige Schicht wird abgetrennt, angesäuert und mit Wasserdampf destilliert; die ersten 250 ccm des Destillats sättigt man mit Kochsalz und zieht mit Äther aus; die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, abgedampft und der Rückstand überdestilliert; fast die ganze Menge geht bei 182—183° über, und das farblose Destillat erstarrt zu einer strahligen, schneeweißen Masse. Ausbeute ca. 10—12 g; die Substanz hat den Schmp. 41.5—42° und riecht intensiv nach Phenol; ihre Lösung wird intensiv violett durch Eisenchlorid gefärbt. Um das erhaltene Produkt noch präziser mit dem Phenol zu identifizieren, habe ich seinen Benzoesäureester dargestellt und den richtigen Schmp. 68—69° gefunden.

Ebenso verläuft die Einwirkung von Natriumäthyl auf Anisol; die Ausbeute an Phenol scheint in diesem Fall etwas geringer zu sein.

---

305. Paul Schorigin: Neue Synthese aromatischer Carbonsäuren aus den Kohlenwasserstoffen.

[II. Mitteilung.]

(Eingeg. am 30. Mai 1910; mitget. in der Sitz. am 13. Juni von Hrn. C. Mannich.)

In der ersten Mitteilung[2]) über diesen Gegenstand hatte ich gezeigt, daß bei der Einwirkung trockner Kohlensäure auf ein Gemisch von Natrium, Quecksilberdiäthyl (bezw. Zinkdiäthyl) und Benzol Benzoesäure entsteht. Ich hatte damals die Vermutung ausgesprochen, daß die Reaktion folgenderweise verläuft:

$$\text{I.}\quad Hg(C_2H_5)_2 + 2\,Na = Hg + 2\,C_2H_5Na,$$
$$\text{II.}\quad C_6H_6 + C_2H_5Na = C_6H_5Na + C_2H_6,$$
$$\text{III.}\quad C_6H_5Na + CO_2 = C_6H_5.COONa.$$

Seitdem ist es mir gelungen, die Richtigkeit dieser Auffassung durch die Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte zu beweisen. In der voranstehenden Abhandlung habe ich gezeigt, daß bei der Zersetzung von Natriumäthyl ein Gasgemisch entsteht, welches Äthan und Äthylen zu gleichen Volumina enthält.

---

[1]) Phenetol wurde von Kahlbaum bezogen und dreimal über Natrium destilliert.

[2]) Diese Berichte **41**, 2723 [1908].

In Gegenwart von Benzol sollte man dagegen die Bildung eines Überschusses von Äthan erwarten, falls das obige Schema richtig wäre. Die Versuche haben die Vermutung in vollem Maße bestätigt; bei drei Versuchen wurde das Verhältnis Äthan : Äthylen gefunden gleich 9.33; 12.19; 11.17 (noch größer wird dieses Verhältnis bei der Verwendung von Thiophen; es wurde z. B. bei einem Versuche gleich 133.31 gefunden); dementsprechend ist die Ausbeute an Thiophen-carbonsäure viel besser als an Benzoesäure.

Die Benzoesäure entsteht auch, wenn man anstatt Natrium Kalium verwendet; Kaliumäthyl reagiert also mit Benzol ebenso wie Natriumäthyl.

Mit Lithium geht dagegen diese Reaktion nicht, obgleich dabei Propionsäure in kleiner Menge entsteht; die erste Phase vom obigen Schema verläuft also wahrscheinlich auch in diesem Falle.

Zur Umsetzung mit Benzol ist aber Lithiumäthyl, wenigstens bei den gleichen Bedingungen wie Natriumäthyl, unfähig. Dieser Umstand steht vielleicht im Zusammenhange mit der Stellung, welche Lithium als typisches Element in dem periodischen Systeme der Elemente einnimmt.

Bei dieser Carbonsäure-Synthese kann man Quecksilberdiäthyl durch Quecksilberdiisoamyl ersetzen; Natriumisoamyl ist also zum doppelten Umtausch mit Benzol ebenfalls fähig.

Benzoesäure entsteht in diesem Falle allerdings in geringerer Menge. In der ersten Mitteilung hatte ich außer der Synthese von Benzoesäure noch diejenige von Phenyl-essigsäure, *m*-Tolyl-essigsäure und der Hydratropasäure aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen beschrieben. Seitdem habe ich noch andere Kohlenwasserstoffe in dieser Richtung untersucht und dabei die folgenden Säuren dargestellt: 1. *o*-Tolyl-essigsäure aus *o*-Xylol; 2. *p*-Tolyl-essigsäure aus *p*-Xylol; 3. *s*-Dimethyl-phenyl-essigsäure aus Mesitylen; 4. Diphenyl-essigsäure aus Diphenylmethan; 5. *p*-Homocuminsäure, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.COOH$ aus *p*-Cymol.

Von besonderem Interesse schien mir die Anwendung dieser Reaktion beim Thiophen, denn diese Substanz verhält sich bekanntlich in manchen Beziehungen den aromatischen Kohlenwasserstoffen täuschend ähnlich; die Versuche von Dimroth[1]) haben gezeigt, daß Thiophen mit Quecksilbersalzen noch leichter als Benzol reagiert. Nach der Analogie konnte man erwarten, daß aus Thiophen auch die Carbonsäure mit besserer Ausbeute entstehen würde. Die Versuche haben

[1]) Diese Berichte **31**, 2154 [1898]; **32**, 758 [1899]; **35**, 2032 [1902].

diese Vermutung vollkommen bestätigt: man erhält nach dieser Methode die α-Thiophencarbonsäure mit einer Ausbeute von 35—40% der Theorie.

Die Carboxylgruppe tritt dabei ausschließlich in die α-Stellung ein. Bei allen diesen Carbonsäure-Synthesen habe ich eine empirische Regelmäßigkeit bemerkt: die Carboxylgruppe tritt nämlich stets in eine solche Stelle ein, daß die entstehende Säure den niedrigsten Schmelzpunkt im Vergleich mit allen anderen möglichen Isomeren hat. Diese Regelmäßigkeit wird in allen untersuchten Fällen erfüllt; als Beispiele mögen folgende Synthesen dienen: aus Toluol entsteht die Phenylessigsäure mit dem Schmp. 76.5°, die isomeren Toluylsäuren haben die Schmpp.: *o*- 102°, *m*- 111°, *p*- 180°. Äthylbenzol gibt die flüssige Hydratropasäure, während alle 4 isomeren Säuren fest sind. Aus Thiophen entsteht die α-Thiophencarbonsäure mit dem Schmp. 126—127°, während die isomere β-Säure den höheren Schmp. 136° hat usw.

Experimenteller Teil.

Die gasförmigen Reaktionsprodukte.

Bei der Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von Natriumäthyl auf Benzol wurde derselbe Apparat benutzt, welcher für die Versuche über die Zersetzung von Natriumäthyl gedient hatte und in der voranstehenden Abhandlung beschrieben wurde; die Versuchsanordnung bleibt ebenfalls dieselbe. Für jeden Versuch wurde ein Gemisch von 12.9 g Quecksilberdiäthyl, 11—12 g Natriumdraht und 25 g reines trocknes Benzol (frei von Thiophen, über Natrium destilliert) verwandt. Schon äußerlich weicht diese Reaktion im wesentlichen von einer einfachen Zersetzung von Natriumäthyl ab; die lebhafteste Gasentwicklung erfolgt bei bedeutend niedrigerer Temperatur, bei 70—80° anstatt 110—120°. Der Versuch wurde dreimal ausgeführt, und die dabei erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt; in der vierten Kolumne finden sich die Resultate eines Versuchs, bei welchem anstatt Benzol Thiophen angewandt wurde.

Gesamtvolumen in ccm (0° und 760 mm) .	2965	2995	3004	3250
Prozentgehalt an Äthan	54.45	55.37	55.40	65.65
» » **Äthylen**	**5.83**	**4.53**	**4.96**	**0.49**
Volumen an Äthan in ccm	1614	1658	1664	2133
» » Äthylen in ccm	173	136	149	16
Verhältnis dieser Volumina	9.33	12.19	11.17	133.31

Die Gase enthalten noch eine kleine Menge von Wasserstoff (ca. 3%). Die maximalen, theoretisch möglichen Volumina von Äthan und Äthylen, welche

aus 12.9 g Quecksilberdiäthyl und Natrium, durch einfache Zersetzung von Natriumäthyl entstehen können, betragen je 1120 ccm (0° und 760 mm).

Wenn die Umsetzung zwischen Natriumäthyl und Benzol (bezw. Thiophen) vollständig wäre, so müßte nur Äthan entstehen und zwar 2240 ccm.

Im Versuche mit Thiophen ist also die Ausbeute an Äthan ca. 96 % der theoretischen.

o-Tolyl-essigsäure.

Man erwärmt ein Gemisch von 15 g Natriumdraht, 25 g Quecksilberdiäthyl und 100 ccm reines, trocknes *o*-Xylol (über Natrium destilliert) auf einem Ölbad mit Rückflußkühler unter Durchleiten von trockner, reiner Kohlensäure; die Reaktion beginnt, wenn die Temperatur 80° erreicht. Die Reaktionsanordnung bleibt im allgemeinen genau dieselbe, wie bei der Darstellung von Benzoesäure aus Benzol. Man erhält schließlich 2.5 g fester Säure, welche aus heißem Wasser umkrystallisiert wird; lange farblose Nadeln, Schmp. 88°. Die reine *o*-Tolylessigsäure schmilzt bekanntlich bei 88—89°.

0.2017 g Sbst.: 0.5295 g CO_2, 0.1181 g H_2O. — 0.1715 g Sbst.: 0.4538 g CO_2, 0.1044 g H_2O.

$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 71.95, H 6.73.
Gef. » 71.60, 72.16. » 6.55, 6.81.

p-Tolyl-essigsäure.

Man nimmt 15 g Natriumdraht, 25 g Quecksilberdiäthyl und 80 reines, trocknes *p*-Xylol (über Natrium destilliert) und erhält schließlich ca. 0.5 g farbloser Nädelchen mit dem Schmp. 90—91°. Die reine *p*-Tolylessigsäure soll nach Radziszewski und Wispek[1]) und Ruhemann[2]) bei 91°, nach Willgerodt[3]) bei 92° schmelzen.

0.1848 g Sbst.: 0.4856 g CO_2, 0.1084 g H_2O.

$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 71.95, H 6.73.
Gef. » 71.67, » 6.56.

1.3-Dimethyl-phenäthylsäure-(5) oder *s*-Dimethyl-phenyl-essigsäure.

Aus 15 g Natrium, 25 g Quecksilberdiäthyl und 45 g Mesitylen[4]) und Kohlensäure erhält man schließlich ca. 3 g einer festen Säure, welche aus heißem Wasser in schneeweißen Nadeln krystallisiert und den Schmp. 99.5—100.5° hat. Die reine *s*-Dimethylphenyl-essigsäure soll bekanntlich bei 100° schmelzen.

0.2021 g Sbst.: 0.5412 g CO_2, 0.1303 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.13, H 7.37.
Gef. » 73.04, » 7.22.

---

[1]) Diese Berichte **18**, 1281 [1885]. [2]) Diese Berichte **24**, 3965 [1891].
[3]) Diese Berichte **21**, 534 [1888].
[4]) Von Kahlbaum bezogen, dreimal über Natrium destilliert.

p-Homocuminsäure.

Man nimmt 25 g Natriumdraht, 50 g Quecksilberdiäthyl und 100 ccm trocknes *p*-Cymol (über Natrium destilliert) und erhält schließlich eine ölige Säure, welche beim Stehen erstarrt; nach Umkrystallisieren aus heißem Wasser bekommt man schneeweiße Nädelchen (ca. 2.8 g) mit dem Schmp. 51—52°.

0.1843 g Sbst.: 0.5025 g CO_2, 0.1298 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74.11, H 7.32.
Gef. » 74.36, » 7.88.

Methoäthyl-phenäthylsäure-(4) oder *p*-Homocuminsäure, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.COOH$ schmilzt nach Rossi[1]) bei 52°. Um die erhaltene Säure noch sicherer mit *p*-Homocuminsäure zu identifizieren, habe ich ihr Amid (über das Chlorid) dargestellt und den richtigen Schmp. 170° beobachtet[2]).

Diphenyl-essigsäure.

Aus Diphenylmethan habe ich diese Säure nur mit geringer Ausbeute erhalten: nur ca. 0.2 g aus einem Gemisch von 15 g Natriumdraht, 25 g Quecksilberdiäthyl und 60 g Diphenylmethan; feine farblose Nädelchen mit dem Schmp. 145—146°.

α-Thiophen-carbonsäure.

Man nimmt 15 g Natriumdraht, 25 g Quecksilberdiäthyl und 50 g reines Thiophen[3]). Die Reaktion verläuft sehr lebhaft, energischer als mit Benzol, und man erhält schließlich ca. 8.5 g fester Säure, welche aus heißem Wasser in zentimeterlangen (3—4 cm) Nadeln mit dem Schmp. 126—127° krystallisiert (ca. 7 g); mehrfache Krystallisation änderte diesen Schmelzpunkt nicht. Bei derselben Temperatur schmolz eine Mischprobe mit *α*-Thiophencarbonsäure.

0.2024 g Sbst.: 0.3463 g CO_2, 0.0590 g H_2O. — 0.1665 g Sbst.: 0.3050 g $BaSO_4$.

$C_5H_4O_2S$. Ber. C 46.84, H 3.15, S 25.03.
Gef. » 46.66, » 3.26, » 25.13.

---

[1]) Ann. d. Chem. Suppl. **1**, 139.

[2]) Fileti, Basso, Gazz. chim. Ital. **21**, 52 [1891].

[3]) Synthetisches Thiophen, von Schuchardt bezogen und zweimal über Natrium destilliert.

306. Erich Benary: Über schwefelhaltige Derivate des Chloracetyl-cyanessigesters.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Juni 1910.)

Der Chloracetyl-cyanessigester, $ClCH_2.CO.CH(CN).COOC_2H_5$, hat sich bereits früher vermöge der leichten Austauschbarkeit des Chloratoms als ein geeignetes Material zur Darstellung verschiedener, teilweise cyclischer Verbindungen erwiesen [1]). Bei der Untersuchung schwefelhaltiger Abkömmlinge des Esters waren ähnliche, einfach konstituierte, z. T. ringförmige Substanzen zu erwarten, wie sie früher beschrieben worden sind.

Bei der Umsetzung des Chloracetyl-cyanessigesters mit Kaliumsulfhydrat entstehen in analoger Weise, wie bei der Chloressigsäure, zwei Verbindungen. Die eine hat die Zusammensetzung des Mercaptans, $HS.CH_2.CO.CH(CN).COOC_2H_5$, und krystallisiert beim Behandeln der Chlorverbindung mit überschüssiger Kaliumsulfhydratlösung direkt aus, die andere ist durch Vereinigung von einem Mol. Kaliumsulfhydrat mit zwei Mol. des Esters entstanden und hat die Formel: $S[CH_2.CO.CH(CN).COOC_2H_5]_2$. Dieser Thio-bis-acetylcyanessigester bleibt in der alkalischen Flüssigkeit gelöst und fällt erst beim Ansäuern aus; die Säurenatur wird, wie beim Chloracetylcyanessigester, durch die Anhäufung negativer Radikale an einem Kohlenstoffatom hervorgerufen. Der erstgenannten Verbindung von der Zusammensetzung des Mercaptans kann nicht die Formel eines solchen zugeschrieben werden, denn sie reagiert nicht sauer und löst sich nicht in Soda, wie es dieses Mercaptan tun müßte; außerdem besitzt sie schwach basische Eigenschaften. Um dieses Verhalten zu erklären, muß man annehmen, daß der Mercaptanrest mit der Cyangruppe unter Ringschluß in Reaktion tritt, wie ja allgemein Nitrile mit Mercaptanen zu Iminothioäthern [2]) sich vereinigen; die Struktur der Substanz wird demnach durch die Formel repräsentiert:

$$\begin{array}{l} CO\text{———}CH.COOC_6H_5 \\ CH_2\text{—}S\text{—}C:NH \end{array}$$

Der Körper gibt keine Eisenchlorid-Reaktion mehr, liegt demnach in der Ketoform vor. Mit Acetylchlorid liefert die Verbindung ein Diacetylderivat; seine Konstitution bleibt unbestimmt, der eine Acetylrest ersetzt jedenfalls das zur Estergruppe α-ständige Wasserstoffatom

[1]) Diese Berichte **41**, 2399 [1908].

[2]) Autenrieth, diese Berichte **36**, 3464 [1903].

unter Bildung eines *C*- oder *O*-Derivats, der zweite geht an den Stickstoff der Imidogruppe oder aber an den Schwefel unter Aufspaltung des Ringes zum Mercaptan. Daß der Ring des cyclischen Esters nicht fest geschlossen ist, geht aus seinem Verhalten bei der Verseifung hervor. Beim Behandeln mit kalter Natronlauge wird der Thioimidoester verändert und in eine einbasische Säure $C_5H_3O_2SN$ verwandelt, ein Enol, da ihre alkoholische Lösung durch Eisenchlorid rot gefärbt wird. Die Verbindung entsteht aus dem Ester unter Alkohol-Verlust; ihre Bildung erklärt sich so, daß das Alkali zunächst Aufspaltung des Ringes zum Mercaptan bewirkt und dann die Mercaptan- mit der Estergruppe unter Schließung eines neuen Ringes in Reaktion tritt. Die entstandene Säure hat demnach die Konstitution: $\begin{array}{l} C(OH)=C.CN \\ CH_2-S-CO \end{array}$ Daß sie die Cyangruppe enthält, ergibt sich daraus, daß sie unter Wasser-Aufnahme in ein Amid überführbar ist. In diesem Nitril ist der Ring recht beständig; durch siedende Barytlösung wird er nicht gesprengt, dabei geht aber die Substanz in eine bimolekulare Form über. Durch heiße Natronlauge wird die Verbindung weitgehend zersetzt, so daß es nicht gelingt, die Cyangruppe unter Erhaltung des Ringes abzuspalten. Ebensowenig läßt sich aus dem Amid die Carbamidogruppe eliminieren; in saurer Lösung ist es nicht verseifbar, und durch Natronlauge wird es wie das Nitril unter Ringsprengung zersetzt. Das Cyanid vermag mit Acetylchlorid ein Diacetylderivat zu liefern, aus dem es schon durch kalte Alkalien regeneriert wird. Wahrscheinlich geht bei der Reaktion der eine Acetylrest an den Sauerstoff der Hydroxylgruppe, und der andere greift die Methylengruppe an, der ja in dem Molekül eine gewisse Beweglichkeit zukommt. Denkbar wäre auch eine Umlagerung des Nitrils bei der Acetylierung des hydrierten in ein echtes Thiophenderivat der Formel: $\begin{array}{l} CH_3CO.O.C\text{———}C.CN \\ HC-S-C.O.COCH_3 \end{array}$, jedenfalls ist aber die Auffassung des Nitrils selbst als Dioxythiophenkörper unberechtigt, denn es ist eine einbasische Säure, und zudem läßt sich eine Methylengruppe in dem Cyanid mit Benzaldehyd nachweisen; es liefert eine Benzalverbindung der Formel:

$$\begin{array}{l} C(OH)=C.CN \\ C_6H_5.CH:C-S-CO \end{array}$$

Anders wie bei der Verseifung mit Alkalien verhält sich der vorher erwähnte Imidothioester gegenüber Säuren. Mit rauchender Salzsäure läßt sich die Ketonspaltung dieses β-Ketonsäureesters durchführen; es gelingt, die Estergruppe abzuspalten und zu einer Substanz von der Formel: $\begin{array}{l} C(OH)=CH \\ CH_2-S-C:NH \end{array}$ zu gelangen. Die Verbindung hat

in Verhalten und Konstitution eine gewisse Ähnlichkeit mit der Tetronsäure: $\begin{array}{l} C(OH)=CH \\ CH_2-O-CO \end{array}$. Mit dieser teilt sie die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms der Methingruppe, dagegen reagiert sie nicht sauer, wie diese und ist unlöslich in Soda, weil die Säurenatur durch die basischen Eigenschaften der Imidogruppe abgeschwächt wird. Die Verbindung zeigt amphoteren Charakter, löst sich in verdünntem Alkali und bildet ein durch Soda zerlegbares salzsaures Salz. Die Imidogruppe ist in dem Molekül sehr fest gebunden und läßt sich gegen Sauerstoff nicht austauschen. Mit Natriumnitrit gibt die Substanz schon in starker Verdünnung bei Gegenwart von etwas Säure eine charakteristische, violette Färbung, die auf der Bildung einer Isonitrosoverbindung: $\begin{array}{l} CO \quad - - C:N.OH \\ CH_2-S-C:NH \end{array}$ beruht[1]); diese läßt sich leicht zum Amin reduzieren. Das reaktive Wasserstoffatom der Imidothioverbindung ist ferner leicht durch Brom ersetzbar. Schließlich tritt sehr leicht Kondensation mit Formaldehyd ein, indem wie bei der Tetronsäure sich zwei Mol. der Substanz mit einem Mol. Aldehyd vereinigen.

Bei der Reaktion zwischen Kaliumsulfhydrat und Chloracetyl-cyanessigester tritt, wie erwähnt, außer dem Thioimidoester der Thio-bis-acetylcyanessigester als Nebenprodukt auf. Dessen Bildung läßt sich nicht vermeiden und beeinträchtigt die Ausbeute an erstgenannter Verbindung. Aus diesem Grunde wurde auch die Darstellung der Substanz aus der Rhodanverbindung: $NCS.CH_2C(OH):C(CN).COOC_2H_5$ versucht; diese geht beim Stehen mit konzentrierter Salzsäure in den Thioimidoester über; doch war die Ausbeute keine günstigere, als nach dem ersten Verfahren. Danach gelang noch, die Substanz teilweise durch Spaltung des Thio-bis-acetylcyanessigesters zu gewinnen, die dieser beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure erleidet:

$$S[CH_2.CO.CH(CN).COOC_2H_5]_2 + 2H_2O$$
$$= \begin{array}{l} CO \text{———} CH.COOC_2H_5 \\ CH_2-S-C:NH \end{array} + \begin{array}{l} C(OH)=C.CO.NH_2 \\ CH_2-O-CO \end{array}.$$

[1]) Es ist von vornherein nicht ausgeschlossen, daß die salpetrige Säure nicht den Methinwasserstoff, sondern die dem Schwefelatom benachbarte CH_2-Gruppe angreift, und daß auch die andern Derivate der Thioimidoverbindung nicht 3-, sondern 5-Derivate dieser Substanz sind. Dagegen scheint zu sprechen, daß der oben erwähnte Thioimidoester mit Natriumnitrit keine Farbenreaktion gibt; allerdings reagiert der Ester gleichfalls mit salpetriger Säure. Die für die Isonitrosoverbindung und die übrigen Derivate angenommenen Formeln bedürfen daher noch der Bestätigung.

Den Ester kann man sich primär in Mercaptan und Glykol hydrolytisch zerfallen denken; letzteres geht unter Ringschluß und Alkoholverlust in die α-Cyan-tetronsäure über, die unter den Versuchsbedingungen in die α-Carbamido-tetronsäure unter Wasser-Aufnahme verwandelt wird.

Experimentelles.

4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen-3-carbonsäureäthylester, $\begin{array}{l} CO\text{———}CH.COOC_2H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\quad | \\ CH_2\text{—}S\text{—}C{:}NH \end{array}$.

50 g Chloracetyl-cyanessigester werden allmählich in 450 ccm einer 15-prozentigen Kaliumsulfhydratlösung eingetragen, wobei unter lebhafter Schwefelwasserstoff-Entwicklung fast völlig Lösung eintritt. Man erwärmt sodann die Flüssigkeit schwach auf dem Wasserbade, bis nach kurzer Zeit die Umsetzung sich unter Ausscheidung silberglänzender Blättchen bemerkbar macht. Man unterbricht sodann die Wärmezufuhr und vermeidet eventuell durch Kühlung eine Handwärme überschreitende Erhitzung. Binnen kurzem ist die Reaktion beendet; die reichlich ausgeschiedene Krystallmasse wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und ist für weitere Umsetzungen hinreichend rein. Zur Analyse wurde sie aus Alkohol umkrystallisiert; daraus schießt der Ester in langen, silberglänzenden, flachen Nadeln an. Im Capillarrohr beginnt die Substanz gegen 200° sich zu bräunen, sie schmilzt völlig unter lebhafter Zersetzung bei 219—220°. Ausbeute etwa 23 g Rohprodukt.

0.1704 g Sbst.: 0.2800 g CO_2, 0.0724 g H_2O. — 0.1944 g Sbst.: 11.9 ccm N (19°, 768 mm). — 0.1672 g Sbst.: 0.2046 g $BaSO_4$.

$C_7H_9O_3SN$. Ber. C 44.88, H 4.86, S 17.13, N 7.49.
Gef. » 44.81, » 4.75, » 16.80, » 7.23.

Die Substanz ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther Benzol und Chloroform, leichter in Eisessig. Sie löst sich in starker Salzsäure, wird aber auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Von Soda wird sie nicht aufgenommen, dagegen von verdünnter Natronlauge, die die Verbindung rasch verändert. Säuert man sofort nach Bereitung der Lösung an, so wird die Substanz unverändert wieder ausgefällt. Sie besitzt demnach auch schwach saure Natur; wahrscheinlich ist sie in der Lösung als Mercaptan enthalten.

Diacetylderivat.

Erhitzt man den 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen-3-carbonsäureester mit der 25-fachen Menge Acetylchlorid zum Sieden, so geht die Substanz allmählich unter Salzsäure-Entwicklung in Lösung. Nach etwa 2 Stunden wurde die

klare, gelb gefärbte Flüssigkeit im Vakuum zur Trockne gedampft, der Rückstand erstarrte krystallinisch und wurde aus Äther umkrystallisiert; daraus scheidet sich das Diacetylderivat in harten Lamellen ab, die bei 108—109° schmelzen. Die Verbindung ist in Äther und Alkohol mäßig löslich, leichter in Benzol und Chloroform, nicht merklich in Wasser.

0.1785 g Sbst.: 0.3187 g CO_2, 0.0699 g H_2O. — 0.1947 g Sbst.: 9.1 ccm N (21°, 758 mm). — 0.2008 g Sbst.: 0.1710 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{13}O_5SN$. Ber. C 48.67, H 4.84, S 11.82, N 5.16.
Gef. » 48.69, » 4.38, » 11.70, » 5.41.

Thio-bis-acetyl-cyanessigsäureäthylester, $S[CH_2.CO.CH(CN).COOC_2H_5]_2$.

Diese Verbindung entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des vorher beschriebenen cyclischen Esters und scheidet sich im Gegensatz zu diesem aus der alkalischen Flüssigkeit nicht ab. Beim Ansäuern dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fällt sie als schwer löslicher Niederschlag krystallinisch aus. Die Substanz läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und bildet dann glänzende Blättchen, die bei 98—99° schmelzen. Ausbeute etwa 20 g. Der Ester entsteht als einziges Reaktionsprodukt, wenn man Schwefelwasserstoff in die alkalische Lösung des Chloracetyl-cyanessigesters einleitet.

0.1554 g Sbst.: 0.2798 g CO_2, 0.0682 g H_2O. — 0.1774 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 764 mm). — 0.1666 g Sbst.: 0.1194 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{16}O_6N_2S$. Ber. C 49.38, H 4.75, N 8.24, S 9.42.
Gef. » 49.11, » 4.91, » 8.06, » 9.85.

Der Ester löst sich mäßig in Alkohol, Äther und Benzol; von Soda wird er leicht aufgenommen, von kaltem Wasser nicht merklich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt; mit Kupferacetat gibt die in Eisessig gelöste Substanz einen grünen Niederschlag. Durch kalte Alkalilauge wird der Ester nicht verseift.

Spaltung des Thio-bis-acetylcyanessigesters.

Man trägt Thio-bis-acetylcyanessigester in die 3-fache Gewichtsmenge kalter konzentrierter Schwefelsäure ein, wobei fast alles unter Erwärmung in Lösung geht. Nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit auf zerkleinertes Eis gegossen, dabei scheidet sich der gebildete 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen-3-carbonsäureester als lockeres Krystallpulver ab und ist mit Sodalösung ausgewaschen rein. Die Ausbeute entspricht der Theorie und beträgt die Hälfte des zur Reaktion gebrachten Esters. Versetzt man die bei der Isolierung des Iminothioesters erhaltenen, vereinigten Filtrate mit Kupferacetatlösung, so entsteht ein grüner Niederschlag eines Kupfersalzes. Das Salz wurde in

Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die filtrierte wäßrige Lösung im Vakuum eingedampft. Der krystallinische Rückstand schied sich aus wenig heißem Wasser in kleinen Nadeln ab, die bei 182—183° unter lebhafter Zersetzung schmolzen. Die Verbindung ist auf Grund der Analyse und Entstehungsweise aufzufassen als:

α-Carbamido-tetronsäure, $\begin{array}{l} C(OH) = C.CO.NH_2 \\ CH_2—O—CO \end{array}$.

0.1663 g Sbst.: 0.2544 g CO_2, 0.0562 g H_2O. — 0.1620 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 741 mm).

$C_5H_5O_4N$. Ber. C 41.94, H 3.55, N 9.79.
Gef. » 41.72, » 3.78, » 9.61.

Mit Kupferacetat gibt die Säure, wie erwähnt, ein schwer lösliches grünes Salz, das exsiccatortrocken analysiert wurde.

0.2130 g Sbst.: 0.0490 g CuO.
$(C_5H_4O_4N)_2Cu$. Ber. Cu 18.29. Gef. Cu 18.38.

Die α-Carbamido-tetronsäure löst sich mäßig in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr schwer in Äther, Alkohol und Benzol. Ihre wäßrige oder alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme leicht reduziert. Als Tetronsäure-Derivat wird die Substanz bei der Verseifung der Carbamidogruppe nach Bouveault gekennzeichnet. Läßt man auf die in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Säure Natriumnitrit einwirken, so tritt lebhafte Reaktion unter Gasentwicklung ein. Die gelb gefärbte Lösung gab auf Zusatz von Alkali eine violette Färbung, die für die Tetronsäure bei der Umsetzung mit salpetriger Säure charakteristisch ist.

3-Cyan-2.4-diketo-tetrahydrothiophen, $\begin{array}{l} C(OH) = C.CN \\ CH_2—S—CO \end{array}$.

Läßt man den 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen-3-carbonsäureester mit der 5-fachen Menge 10-prozentiger Natronlauge 24 Stunden stehen, so bildet sich eine gelb gefärbte, klare Lösung, aus der beim Ansäuern sich nichts abscheidet. Man neutralisiert daher mit Salzsäure, dampft im Vakuum ein und nach Zusatz überschüssiger Säure zur Trockne. Der krystallinische Rückstand wird mit Alkohol in der Kälte extrahiert und das Lösungsmittel unter Anwendung des Vakuums verdampft, das hinterbleibende Rohprodukt aus wenig warmem Wasser gereinigt. Dabei gewinnt man das Nitril ziemlich rein in braun gefärbten, harten, körnigen Krystallen, die Krystallwasser enthalten. Da die so bereitete Substanz noch nicht ganz rein war, wurde sie zur Analyse in das unten beschriebene Diacetylderivat übergeführt. 2 g Diacetylderivat

wurden mit 40 ccm kalter Normalnatronlauge verseift, wobei allmählich völlige Lösung eintritt; die farblose Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert, mit Silbernitrat das schwer lösliche Silbersalz gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff in wäßriger Suspension zerlegt und die filtrierte, wäßrige Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Die so gewonnene Substanz war fast rein weiß; nach dem Trocknen schmolz sie im Capillarrohr bei 181—182° unter lebhafter Zersetzung und vorhergehendem Erweichen. Aus wäßriger Lösung abgeschieden, enthält das Nitril 1 Molekül Krystallwasser, das im Exsiccator ziemlich langsam abgegeben wird.

1.1024 g lufttrockne Sbst. verloren 0.1244 g H_2O.

$C_5H_3O_2NS + 1\,H_2O$. Ber. H_2O 11.32. Gef. H_2O 11.28.

Die trockne Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1664 g Sbst.: 0.2592 g CO_2, 0.0340 g H_2O. — 0.1742 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 758 mm). -- 0.1638 g Sbst.: 0.2262 g $BaSO_4$.

$C_5H_3O_2NS$. Ber. C 42.52, H 2.15, S 22.72, N 9.93.
Gef. » 42.48, » 2.29, » 22.32, » 9.84.

Das Silbersalz scheidet sich aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung auf Zusatz von Silbernitrat in kleinen Nadeln aus. Es wurde im Exsiccator getrocknet.

0 2456 g Sbst.: 0.1072 g Ag.

$C_5H_2O_2NSAg$. Ber. Ag 43.52. Gef. Ag 43.65.

Das Nitril löst sich in Wasser ziemlich leicht, spielend in Alkohol, schwer in Äther und Benzol. Die wäßrige oder alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Die Substanz zerlegt Soda unter Kohlensäure-Entwicklung und reagiert sauer. Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt das Nitril unter Ammoniak-Abspaltung; die Lösung entwickelte beim Ansäuern etwas Schwefelwasserstoff; auf Zusatz von Bleiacetat entstand ein Niederschlag eines Bleisalzes, das 66.25 % Blei enthielt und beim Zerlegen mit Schwefelwasserstoff eine in Wasser leicht lösliche, ölige Säure von widrigem Geruch lieferte. Sie gab keine Eisenchlorid-Reaktion und war zur näheren Untersuchung nicht in ausreichender Menge vorhanden. Beim Kochen mit Barytwasser geht das Nitril in eine bimolekulare Form über.

Bis-3-Cyan-2.4-diketo-tetrahydrothiophen.

Erhitzt man das vorher beschriebene Nitril mit überschüssigem Barytwasser eine halbe Stunde zum Sieden, so entsteht eine bräunlich gefärbte Lösung. Der überschüssige Baryt wurde mit Kohlendioxyd gefällt, das Filtrat mit Bleiacetat bis zur Abscheidung einer geringen Menge eines gelbbraun gefärbten Bleisalzes versetzt und nach dem Filtrieren mit Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei niederge-

schlagen. Das farblose Filtrat lieferte nach dem Eindampfen im Vakuum auf Zusatz von Salzsäure eine in weißen Nädelchen krystallisierende Säure. Aus Methylalkohol, worin sie sich mäßig löst, ließ sie sich reinigen. Von dem Ausgangsprodukt unterscheidet sie sich durch geringere Löslichkeit in Wasser und Alkohol, zudem enthält die Substanz kein Krystallwasser. Im Capillarrohr beginnt sie gegen 180° sich zu bräunen und schmilzt völlig bei 198° unter lebhafter Zersetzung. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme reduziert.

0.1572 g Sbst.: 0.2434 g CO_2, 0.0324 g H_2O. — 0.1400 g Sbst.: 0.2350 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_6O_4N_2S_2$. Ber. C 42.52, H 2.15, S 22.72.
Gef. » 42.23, » 2.31, » 23.05.

Die Verbindung ist isomer mit dem Nitril; daß sie bimolekular ist, ergab sich aus der Salzbildung bei der Titration und aus der Analyse des Bariumsalzes. Sie ist ein Enol, denn die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt.

Das Bariumsalz wurde durch Lösen der Substanz in Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats gewonnen. Es bildete einen zähen in Alkohol löslichen Sirup, der im Exsiccator zu einer spröden, glasartigen Masse erstarrte.

0.1830 g Sbst.: 0.0616 g $BaSO_4$.

$(C_{10}H_5O_4N_2S_2)_2Ba$. Ber. Ba 19.63. Gef. Ba 19.36.

Diacetylderivat des 3-Cyan-2.4-diketo-tetrahydrothiophens.

Kocht man das rohe 3-Cyan-2.4-diketo-tetrahydrothiophen mit der 20-fachen Menge Acetylchlorid, so tritt allmählich unter Salzsäure-Entwicklung Lösung ein. Nach einstündigem Sieden wurde die rotgefärbte Flüssigkeit im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Soda behandelt, dabei bleibt das Diacetylderivat ungelöst. Beim Kochen mit Äther wird das Produkt von dunkelgefärbten, sich nicht lösenden Verunreinigungen befreit. Der Rückstand der Ätherlösung bildet, aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, farblose Nadeln, die bei 63—64° schmelzen.

0.1544 g Sbst.: 0.2716 g CO_2, 0.0457 g H_2O. — 0.1942 g Sbst.: 11.0 ccm N (17°, 764 mm). — 0.1804 g Sbst.: 0.1902 g $BaSO_4$.

$C_9H_7O_4NS$. Ber. C 47.97, H 3.15, S 14.24, N 6.22.
Gef. » 47.98, » 3.31, » 14.48, » 6.09.

Die Substanz ist in organischen Solvenzien außer Petroläther leicht löslich, nicht in kaltem Wasser. Von Soda wird sie nicht aufgenommen, von verdünnter Natronlauge allmählich unter Abspaltung der Acetylgruppen und Rückbildung des Ausgangsproduktes gelöst.

5-Benzal-3-cyan-2.4-diketo-tetrahydrothiophen,

$$\begin{array}{c} C(OH)=C.CN \\ C_6H_5.CH:C—S—CO \end{array}$$

3-Cyan-2.4-diketo-tetrahydrothiophen wird in überschüssiger Natriumäthylatlösung aufgenommen und die gleiche Gewichtsmenge Benzaldehyd zugegeben. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung eines Natriumsalzes; dieses wird nach 24-stündigem Stehen filtriert und mit Alkohol ausgewaschen. Löst man das Salz in warmem Wasser und fügt Säure hinzu, so fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus Aus wenig Holzgeist scheidet sich die Substanz in hellgelben Nädelchen ab, die im Capillarrohr bei 200° sich bräunen und bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

0.1544 g Sbst.: 0.3546 g CO_2, 0.0458 g H_2O.

$C_{12}H_7O_2NS$. Ber. C 62.84, H 3.09.
Gef. » 62.63, » 3.32.

Das Natriumsalz der Benzalverbindung scheidet sich als farbloses Krystallpulver ab, wenn man die alkoholische Lösung mit Natriumäthylat versetzt. Es wurde im Exsiccator getrocknet.

0.1482 g Sbst.: 0.0410 g Na_2SO_4.

$C_{12}H_6O_2NSNa$. Ber. Na 9.18. Gef. Na 8.97.

Die Benzalverbindung ist mäßig löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Petroläther, nicht in Wasser, dagegen leicht in Soda. Die konzentrierte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt.

3-Carbamido-2.4-diketo-tetrahydrothiophen,

$$\begin{array}{c} C(OH)=C.CO.NH_2 \\ CH_2—S—CO \end{array}$$

3-Cyan-2.4-diketo-tetrahydrothiophen wird mit der 5-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die braun gefärbte Lösung auf zerkleinertes Eis gegossen. Dabei scheidet sich das Amid als schwer lösliches Krystallpulver ab. Aus absolutem Alkohol läßt es sich reinigen und schmilzt dann im Capillarrohr bei 177—178° unter lebhafter Zersetzung.

0.1782 g Sbst.: 0.2465 g CO_2, 0.0515 g H_2O. — 0.1630 g Sbst.: 0.2422 g $BaSO_4$.

$C_5H_5O_3NS$. Ber. C 37.72, H 3.17, S 20.15.
Gef. » 37.73, » 3.23, » 20.40.

Das Kaliumsalz ist in Alkohol schwer löslich und scheidet sich aus, wenn man die heiße, alkoholische Lösung des Amids mit alkoholischem Kali versetzt.

0.1870 g Sbst.: 0.0826 g K_2SO_4.

$C_5H_4O_3SNK$. Ber. K 19.85. Gef. K 19.83.

Das Amid löst sich mäßig in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, Äther, Chloroform und Wasser; von Soda wird es leicht auf-

genommen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt. Beim Kochen mit Baryt wird die Substanz nicht verändert, von heißer Natronlauge unter Ammoniak-Abspaltung weitgehend zersetzt. In saurer Lösung ist sie nach den verschiedenen bekannten Methoden nicht verseifbar.

4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen,

$$\begin{array}{c} C(OH)=\!=CH \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-S-C:NH \end{array}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung dient der eingangs beschriebene 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen-5-carbonsäureester. Erhitzt man diesen Ester 1 Stunde lang mit der 20-fachen Menge rauchender Salzsäure am Steigrohr, so erhält man eine gelb gefärbte Lösung, die im Vakuum zur Trockne gedampft wird. Dabei hinterbleibt das salzsaure Salz des 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophens als braun gefärbte, krystallinische Masse, aus der beim Verreiben mit Soda die freie Verbindung als bräunlich gefärbtes Pulver abgeschieden wird. Um die Substanz rein zu gewinnen, löst man am besten das salzsaure Salz in Wasser, versetzt mit Bleiacetat und zerlegt im Filtrat das überschüssige Bleiacetat mit Schwefelwasserstoff. Die so gewonnene Lösung wird im Vakuum eingedampft und der gelblich gefärbte Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Dabei erhält man die Imidoverbindung als gelblich gefärbtes Krystallpulver. Aus siedendem Wasser, unter Zusatz von Tierkohle gereinigt, scheidet sich die Substanz in farblosen Nädelchen ab. Die Substanz beginnt im Capillarrohr bei 190° sich zu bräunen; sie zersetzt sich unter Verkohlung gegen 215°.

0.1428 g Subst.: 0.2995 g $BaSO_4$. — 0.1482 g Subst.: 15.0 ccm N (17°, 738 mm). — 0.1788 g Subst.: 0.2728 g CO_2, 0.0736 g H_2O.

C_4H_5OSN. Ber. C 41.70, H 4.39, S 27.85, N 12.17.
Gef. » 41.61, » 4.57, » 27.52, » 11.81.

Die Substanz löst sich mäßig in Alkohol und kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr schwer in Äther, Benzol, Essigäther oder Aceton. Von verdünnter Natronlauge und von Salzsäure wird sie leicht aufgenommen, die wäßrige Lösung reagiert neutral. Auf Zusatz von etwas Säure und Natriumnitrit zu der Lösung entsteht noch in starker Verdünnung eine violette Färbung. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische oder wäßrige Lösung der Verbindung rot gefärbt. Beim Kochen mit Barytwasser oder verdünnter Natronlauge wird Ammoniak abgespalten. Die dabei erhaltenen, braun gefärbten Lösungen lieferten beim Ansäuern Schwefelwasserstoff; sie enthielten eine in Wasser leicht lösliche, schwefelhaltige, ölige Säure, die ein

schwer lösliches Bleisalz lieferte, aber keine Eisenchlorid-Reaktion mehr gab. Sie konnte der geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden, war aber jedenfalls unter Aufspaltung des Ringes entstanden.

4-Keto-3-isonitroso-2-imino-tetrahydrothiophen.

$$\begin{array}{l} CO \text{———} C{:}N.OH \\ CH_2\text{—}S\text{—}C{:}NH \end{array}$$

Die violette Färbung der vorher beschriebenen Verbindung in saurer Lösung mit Natriumnitrit beruht auf der Bildung einer Isonitrosoverbindung. Zu deren Isolierung löst man das salzsaure Salz des 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophens in wenig Wasser und fügt unter Eiskühlung 1 Mol. Natriumnitrit in konzentrierter Lösung hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich sofort rotviolett, und es scheidet sich eine reichliche Menge kleiner, violetter Nädelchen aus (etwa 1.7 g aus 2 g rohem Salz). Sie sind, mit wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, direkt rein. Umkrystallisieren läßt sich die Substanz nicht, da sie nicht sehr beständig ist.

0.1622 g Sbst.: 0.1978 g CO_2, 0.0448 g H_2O. — 0.1586 g Sbst.: 26.0 ccm N (17°, 758 mm).

$C_4H_4O_2SN_2$. Ber. C 33.31, H 2.80, N 19.44.
Gef. » 33.26, » 3.09, » 19.25.

Die Isonitrosoverbindung verpufft im Capillarrohr gegen 175° unter Verkohlung. In kaltem Wasser ist sie mäßig, in warmem leichter löslich, von heißem wird sie unter Schwarzfärbung zersetzt. Von den gebräuchlichen organischen Solvenzien wird sie schwer aufgenommen und beim Erwärmen verändert. Die Substanz besitzt saure Eigenschaften, von Soda wird sie leicht mit weinroter Farbe gelöst, durch Natronlauge wird sie zerstört.

4-Keto-3-amino-2-imino-tetrahydrothiophen.

$$\begin{array}{l} C(OH)\text{=}\text{=}C.NH_2 \\ CH_2\text{—}S\text{—}C{:}NH \end{array}$$

Durch Reduktionsmittel wird die eben beschriebene Isonitrosoverbindung leicht reduziert. Um das Amin zu isolieren, habe ich die Substanz in verdünnter Essigsäure gelöst und unter Eiskühlung Zinkstaub eingetragen; dabei schlägt die violette Farbe der Flüssigkeit in eine braune um. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde die filtrierte Lösung im Vakuum zur Trockne gedampft. Der braune zähflüssige Rückstand erstarrte bei wiederholtem Übergießen mit Alkohol und Verdampfen des Lösungsmittels teilweise krystallinisch. Mit Methylalkohol wurde die ausgeschiedene blättrige Krystallmasse

mehrmals gewaschen, sie bildet das Amin. Seine wäßrige Lösung reagiert neutral. Gegen Luftsauerstoff ist es empfindlich und färbt sich leicht braun. Im Capillarrohr beginnt es bei 140° sich zu bräunen und zersetzt sich völlig bei 174—175°. Es löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte stark reduziert. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung eine blutrote Färbung.

0.1644 g Sbst.: 29.0 ccm N (16°, 772 mm).

$C_4H_6OSN_2$. Ber. N 21.21. Gef. N 21.18.

Die Benzalverbindung des Amins entsteht beim Schütteln seiner essigsauren Lösung, am einfachsten der bei der Reduktion der Isonitrosoverbindung erhaltenen Flüssigkeit, mit Benzaldehyd als gelbbraune Krystallmasse. Aus Holzgeist scheidet sie sich in kleinen, harten, schief abgeschnittenen Krystallen ab, die bei 181° unter Verkohlung sich zersetzen. Sie löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. Die alkoholische Lösung zeigt auf Zusatz von Eisenchlorid eine olivengrüne Farbe.

0.1669 g Sbst.: 0.3696 g CO_2, 0.0711 g H_2O.

$C_{11}H_{10}OSN_2$. Ber. C 60.50, H 4.63.
Gef. » 60.40, » 4.76.

Versetzt man die bei der Reduktion der Isonitrosoverbindung gewonnene Lösung mit Natriumnitrit, so scheidet sich ein braungefärbtes Zinksalz nach kurzer Zeit aus. Bei wiederholtem Verreiben mit Salzsäure wurde eine in Wasser schwer lösliche, dunkelbraun gefärbte Säure in Freiheit gesetzt, die von Alkohol leicht, von Äther kaum aufgenommen wurde. Die Substanz verpuffte auf dem Platinblech, einen Schmelzpunkt hatte sie nicht, im Capillarrohr verkohlte sie allmählich über 200°. Die Analysen stimmten annähernd auf die Formel $C_4H_5O_2SN_3$.

0.1630 g Sbst.: 0.1771 g CO_2, 0.0359 g H_2O. — 0.1262 g Sbst.: 28.6 ccm N (17°, 743 mm). — 0.1388 g Sbst.: 0.1971 g $BaSO_4$.

$C_4H_5O_2SN_3$. Ber. C 30.16, H 3.17, S 20.15, N 26.41.
Gef. » 29.63, » 2.46, » 19.50, » 26.09.

Mit Bleiacetat gab die Ammoniumsalzlösung der Säure einen braunen Niederschlag, der im Exsiccator getrocknet wurde. Beim Versuch, das Bleisalz direkt mit konzentrierter Schwefelsäure abzurauchen, trat Explosion ein. Es gelang aber durch vorsichtiges, wiederholtes Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure, das Salz zu analysieren.

0.1240 g Sbst.: 0.0932 g $PbSO_4$.

$C_4H_3O_2SN_3Pb + 2H_2O$. Ber. Pb 51.72. Gef. Pb 51.33.

Die Säure ist demnach zweibasisch. Ihre Konstitution bleibt unbestimmt.

4-Keto-3-brom-2-imino-tetrahydrothiophen, $\begin{matrix} C(OH) = C.Br \\ CH_2 - S - C:NH \end{matrix}$

1 g 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen wird in 20 ccm Chloroform suspendiert und 1 g Brom unter Kühlung zugegeben. Zuerst ballt sich die Substanz zu einer zähen Masse zusammen, die aber allmählich krystallinisch erstarrt. Das so gewonnene bromwasserstoffsaure Salz der Bromverbindung wurde beim Verreiben mit Sodalösung zerlegt. Das Bromid bildete, durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Äther gereinigt, kleine, verzweigte, etwas braun gefärbte Nädelchen, die sich bei 157° zersetzten.

0.1550 g Sbst.: 0.1494 g AgBr. — 0.1578 g Sbst.: 0.1918 g $BaSO_4$.

C_4H_4OSNBr. Ber. Br 41.20, S 16.52.
Gef. » 41.02, » 16.69.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform, Äther und Benzol. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung rot gefärbt.

Methylen-bis-4-keto-2-imino-tetrahydrothiophen,

$$\begin{matrix} C(OH) = C - CH_2 - C = C(OH) \\ CH_2 - S - C:NH \qquad HN:C - S - CH_2 \end{matrix}$$

4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen wird in warmem Wasser gelöst und Formaldehydlösung zugefügt. Nach kurzer Zeit erfolgt die Ausscheidung gelblich gefärbter Nadeln, die im Laufe von 24 Stunden noch zunimmt. Aus viel Alkohol krystallisiert das Kondensationsprodukt in farblosen, weichen, verfilzten Nadeln, die im Capillarrohr gegen 260° sich dunkel färben und gegen 275° völlig verkohlen. Der Körper löst sich in organischen Solvenzien, außer in Eisessig, schwer, nicht in kaltem Wasser und Soda, schwer in Salzsäure. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung intensiv gerötet.

0.1548 g Sbst.: 0.2527 g CO_2, 0.0599 g H_2O. — 0.1712 g Sbst.: 16.1 ccm N (13°, 767 mm). — 0.1304 g Sbst.: 0.2496 g $BaSO_4$.

$C_9H_{10}O_2N_2S_2$. Ber. C 44.58, H 4.17, N 11.57, S 26.46.
Gef. » 44.52, » 4.33, » 11.33, » 26.29.

Zum Schluß sei die Umsetzung des Chloracetyl-cyan-essigesters mit Rhodankalium beschrieben.

α-Cyan-γ-rhodan-acetessigester,
$NCS.CH_2.C(OH):C(CN).COOC_2H_5$.

Chloracetyl-cyanessigester wird in Soda aufgenommen und eine dem Ester gleiche Gewichtsmenge Rhodankalium, in Wasser gelöst, zugegeben. Nach 24-stündigem Stehen fällt beim Ansäuern die Rhodan-

verbindung in kleinen Nadeln aus. Das Rohprodukt verändert sich beim Liegen an der Luft leicht. Aus Äther krystallisiert die Substanz in weichen Nadeln, die bei 82—84° schmelzen.

0.1735 g Sbst.: 0.2874 g CO_2, 0.0546 g H_2O. — 0.1950 g Sbst.: 22.2 ccm N (20°, 758 mm).

$C_8H_8O_3N_2S$. Ber. C 45.23, H 3.82, N 13.22.
Gef. » 45.17, » 3.52, » 13.23.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther und Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Die Rhodanverbindung reagiert sauer, löst sich leicht in Soda und läßt sich als einbasische Säure titrieren.

Läßt man die Verbindung mit überschüssiger, rauchender Salzsäure stehen, so tritt Gasentwicklung ein. Gießt man nach 24 Stunden die erhaltene Lösung in Soda, so entsteht ein Niederschlag, der gereinigt sich als identisch mit dem oben beschriebenen 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen-3-carbonsäureester erwies. Es wird also primär die Rhodangruppe in den Mercaptanrest übergeführt. Versucht man, die Rhodanverbindung mit konzentrierter Schwefelsäure zu behandeln, so entsteht ein Zwischenprodukt.

α-Cyan-γ-carbaminthio-acetessigester,
$H_2N.CO.S.CH_2.C(OH):C(CN).COOC_2H_5$.

2 g γ-Rhodan-α-cyan-acetessigester wurden in 10 g kalte, konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und nach kurzem Stehen die bräunlich gefärbte Lösung auf zerkleinertes Eis gegossen. Dabei entsteht ein schwer löslicher Niederschlag, der aus Alkohol in weichen Nadeln krystallisiert. Schmp. 155—156°.

0.1663 g Sbst.: 17.2 ccm N (17°, 763 mm). — 0.1514 g Sbst.: 0.2308 g CO_2, 0.0656 g H_2O. — 0.1974 g Sbst.: 0.1996 g $BaSO_4$.

$C_8H_{10}O_4N_2S$. Ber. C 41.70, H 4.38, S 13.93, N 12.17.
Gef. » 41.58, » 4.84, » 13.89, » 12.21.

Die Substanz löst sich mäßig in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, nicht merklich in kaltem Wasser. Sie reagiert sauer und wird von Soda leicht aufgenommen. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung rot gefärbt. Daß die Verbindung aus dem α-Cyan-γ-rhodan-acetessigester unter Veränderung der Rhodangruppe hervorgeht, ergibt sich daraus, daß sie beim Stehen mit rauchender Salzsäure, wie dieser in den 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen-3-carbonsäureester verwandelt wird.

307. Otto Diels und Milan Farkaš: Zur Kenntnis des Oxy-diacetyls.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. Juni 1910.)

Das Oxy-diacetyl,

$$CH_2(OH).CO.CO.CH_3,$$

repräsentiert einen bisher noch unbekannten Typus; denn während sich in seinem Molekül einmal die den Ketosen eigentümliche $CH_2(OH)$.CO-Gruppe findet, enthält es andererseits zwei in 1.2-Stellung zu einander stehende CO-Gruppen, so daß es neben den Eigenschaften eines Kohlenhydrats auch noch die eines α-Diketons besitzen muß.

Zu seiner Darstellung müßte sich am besten das Monobromdiacetyl,

$$CH_2Br.CO.CO.CH_3,$$

eignen, denn bei der großen Beweglichkeit des Halogenatoms in dieser Verbindung darf man als sicher annehmen, daß man durch vorsichtige Verseifung zum Oxydiacetyl gelangen kann.

Bisher ist uns indessen die Darstellung des Monobromdiacetyls nicht gelungen; denn wie bereits Fittig, Keller und Daimler[1]) beobachtet haben, wird selbst bei vorsichtig durchgeführter Bromierung stets Dibromdiacetyl,

$$CH_2Br.CO.CO.CH_2Br,$$

gebildet.

Wir haben daher für die vorliegenden Versuche auf die Beobachtung zurückgegriffen[2]), daß sich das Monoxim des Diacetyls mit der größten Leichtigkeit in ein Monobromderivat verwandeln läßt:

$$CH_3.CO.C(:N.OH).CH_3 \longrightarrow CH_2Br.CO.C(:N.OH).CH_3.$$

Das letztere reagiert mit Kaliumacetat ziemlich glatt unter Bildung einer Acetylverbindung,

$$CH_2(O.CO.CH_3).CO.C(:N.OH).CH_3,$$

die bei der Verseifung mit Baryt in das Oxim des Oxy-diacetyls:

$$CH_2(OH).CO.C(:N.OH).CH_3,$$

eine sehr charakteristische Verbindung, übergeht. Die Darstellung des Oxydiacetyls aus diesem Monoxim ist uns bisher in einwandfreier Weise

---

[1]) Ann. d. Chem. **249**, 207 [1888].

[2]) Vergl.: M. Stern, Versuche zur Kondensation des Diacetyls mit Säureestern. Inaug.-Dissertat., Berlin 1906. — ter Meer, Zur Kenntnis der Äther von Isonitrosoketonen. Inaug.-Dissert., Berlin 1908.

nicht gelungen. Zwar läßt sich durch sehr vorsichtige Behandlung des Oxims mit salpetriger Säure ein stickstofffreies Produkt vom Charakter der Osone isolieren, doch ist es uns zweifelhaft, ob die Substanz wirklich das gesuchte Oxydiacetyl vorstellt.

Das Osazon des Oxy-diacetyls entsteht aus dem Monoxim durch Behandlung mit Phenylhydrazin in der Wärme, wobei die Oximidogruppe durch den Rest des Phenylhydrazins verdrängt wird.

$$CH_2(OH).CO.C(:N.OH).CH_3 \longrightarrow CH_2(OH).C(:N.NH.C_6H_5).C(:N.NH.C_6H_5).CH_3.$$

Aber auch das Osazon läßt sich weder mit Benzaldehyd, noch auf andere Weise zum Oxydiacetyl verseifen.

Die Versuche zur Gewinnung des Oxydiacetyls werden fortgesetzt.

Zur Darstellung des Diacetyl-monoxims, $CH_3.CO.C(:N.OH).CH_3$.

Die von O. Diels und H. Jost[1]) angegebene Methode zur Gewinnung des Diacetylmonoxims wurde in mancher Hinsicht modifiziert, so daß es angebracht erscheint, dessen Darstellungsweise hier anzuführen.

850 ccm Methyläthylketon werden mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gewicht 1.19) vermischt und unter beständigem Rühren mit einer Turbine ein Liter Amylnitrit tropfenweise hinzugefügt (im Verlauf von etwa 2 Stunden). Während dieser Operation soll die Temperatur des Reaktionsgemisches ziemlich genau auf 50° gehalten werden. Die nun gelb gefärbte Flüssigkeit wird mit etwa 800 g zerstoßenem Eis, sowie 800 g 33-prozentiger Natronlauge versetzt und eine Stunde lang im Schüttelapparat geschüttelt. Die dunkler gefärbte Lauge wird im Scheidetrichter von der amylalkoholischen Schicht getrennt und zur Entfernung des Amylalkohols 2—3-mal mit der gleichen Äthermenge ausgeschüttelt.

Nun wird mit Eisessig zweckmäßig unter Kühlung angesäuert, um eine ölige Abscheidung des Oxims zu verhindern. Das ausgefallene Diacetylmonoxim wird kräftig abgesaugt und mit eiskaltem, essigsäurehaltigem Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag wird zur Befreiung von Verunreinigungen hydraulisch gepreßt. Man verfährt am besten so, daß man in der ersten halben Stunde einen Druck von 200 Atmosphären wirken läßt, welchen man in der nächsten Viertelstunde auf 300 Atmosphären steigert. Das Diacetylmonoxim ist alsdann nur noch ganz schwach rosa gefärbt und fast vollkommen trocken. Zur vollständigen Reinigung wird das Produkt aus wenig Wasser, unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert. Auch das so gereinigte Produkt wird zur Beseitigung der Mutterlauge eine halbe Stunde hindurch bei 300 Atmosphären hydraulisch gepreßt und schließlich über Phosphorpentoxyd getrocknet.

---

[1]) Diese Berichte **35**, 3292 [1902].

Zur Erzielung einer guten Ausbeute muß man möglichst rasch arbeiten, weswegen das jedesmalige hydraulische Pressen unerläßlich ist. Die Ausbeuten an dem so dargestellten Diacetylmonoxim betragen 63% der Theorie.

Der Schmelzpunkt liegt bei 74°; das ganz reine Produkt schmilzt bei 76°. Letzteres wird erhalten, indem man das Rohprodukt der Wasserdampf-Destillation unterwirft und die übergegangene Flüssigkeit mit Äther ausschüttelt. Nach dem Verdampfen des letzteren bleiben große, rein weiße Krystalle zurück.

Bromierung des Diacetyl-monoxims[1]), $CH_2Br.CO.C(:N.OH).CH_3$.

20 g sorgfältig getrocknetes und gepulvertes Diacetylmonoxim werden in 20 ccm reinem Methylalkohol gelöst. Diese Lösung wird in einer großen, flachen Porzellanschale auf 0° abgekühlt und unter Umrühren 10.4 ccm ganz trocknes, reines Brom auf einmal hinzugefügt. Die Masse schäumt bald danach heftig auf, und nach wenigen Sekunden ist die Reaktion beendet.

Es entsteht ein gelbliches Öl, welches nach Zugabe einiger Stückchen Eis und etwa 10 ccm Eiswassers durch starkes Rühren zum Krystallisieren gebracht wird. Dieser Krystallbrei wird rasch abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser nachgewaschen. Die sich im Filtrat befindenden öligen Tropfen können durch Schütteln mit viel Eis gleichfalls zum Krystallisieren gebracht werden.

Das so erhaltene Rohprodukt wird — wie beim Diacetylmonoxim angegeben — hydraulisch gepreßt und aus siedendem Benzol umkrystallisiert. Zur Befreiung von der Mutterlauge wird dieses Produkt abermals in der hydraulischen Presse gepreßt und endlich über Paraffin im Vakuum von den letzten Benzolresten befreit.

Die Ausbeute an dem so bereiteten Produkt beträgt 46% der Theorie. Das Monobromderivat des Diacetylmonoxims schmilzt bei 83—84°; es ist ein schön krystallisierter, gelblich-weißer Körper, welcher in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln — außer Petroläther — ziemlich leicht löslich ist.

In gelöstem Zustand ist diese Verbindung mit den Dämpfen des Lösungsmittels leicht flüchtig und greift die Augen und Schleimhäute stark an. Auf der Haut ruft sie eitrige Entzündungen hervor.

Acetylverbindung des Oxy-diacetyl-monoxims, $CH_2(O.CO.CH_3).CO.C(:N.OH).CH_3$.

14 g vollkommen trocknes Monobrom-diacetylmonoxim werden in 15 ccm reinem Methylalkohol gelöst und auf 0° abgekühlt. Dazu wird eine ebenfalls auf 0° abgekühlte Lösung von 15 g reinem Kaliumacetat in 70 ccm Methyl-

---

[1]) Vergl. M. Stern, Versuche zur Kondensation des Diacetyls mit Säureestern. Inaug.-Dissert., Berlin 1906. — ter Meer, Zur Kenntnis der Äther von Isonitrosoketonen. Inaug.-Dissert., Berlin 1909.

alkohol gegeben. Die Kaliumacetatlösung muß schwach sauer reagieren, also event. mit Essigsäure angesäuert werden, da sonst die Ausbeute stark herabgesetzt wird. Bald nach dem Vermischen der zwei Lösungen beginnt die Abscheidung von Bromkalium. Man läßt das Reaktionsgemisch am vorteilhaftesten über Nacht bei Zimmertemperatur stehen.

Hierauf wird die rötlich-braune Lösung vom Bromkalium abfiltriert und bei möglichst niederer Temperatur der Vakuumdestillation unterworfen. Ist der Methylalkohol abdestilliert, so hinterbleibt im Destillationskolben eine rote, pechartige Masse. Diese wird mehrmals mit siedendem Äther am Rückflußkühler je eine halbe Stunde extrahiert. Die gelblich gefärbte ätherische Lösung wird zunächst im Vakuum von der Hauptmenge des Äthers befreit. Hat man die Lösung auf etwa ein Drittel des Volumens eingeengt, so dunstet man den Rest des Lösungsmittels in einer Krystallisierschale über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator ab. Es bleiben Krystalle zurück, welche man zur Befreiung der anhaftenden, pechartigen Masse eine halbe Stunde in der hydraulischen Presse bei 200 Atmosphären preßt.

Zur vollständigen Reinigung wird das Rohprodukt aus siedendem Benzol umkrystallisiert. Die abgesaugten Krystalle werden wieder hydraulisch gepreßt, und zwar läßt man eine Viertelstunde lang den Druck von 200 Atmosphären wirken. Zur Beseitigung der letzten Benzolreste wird über Paraffin im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 63%.

0.1704 g Sbst.: 0.2823 g CO_2, 0.0850 g H_2O. — 0.1749 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 765 mm).

$C_6H_9O_4N$. Ber. C 45.28, H 5.66, N 8.74.
Gef. » 45.19, » 5.64, » 8.87.

Das Acetyloxy-diacetylmonoxim bildet weiße Krystalle, welche bei 93.5—94° schmelzen und in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln — außer Petroläther — leicht löslich sind.

Monophenylhydrazon des Acetyloxy-diacetyl-monoxims, $CH_3.CO.O.CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).C(:N.OH).CH_3$.

Zu einer gekühlten Lösung von 2 g Acetyloxy-diacetylmonoxim in 5 ccm absolutem Alkohol wird eine gleichfalls kalte Lösung von 1.5 g Phenylhydrazin in 4 ccm 50-prozentiger Essigsäure hinzugefügt. Bald scheidet sich ein hellgelber Niederschlag ab, welcher abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure nachgewaschen und auf Ton gepreßt wird. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt aus siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 77% der Theorie.

0.1358 g Sbst.: 0.2878 g CO_2, 0.0770 g H_2O. — 0.1332 g Sbst.: 19.5 ccm N (15.5°, 753 mm).

$C_{12}H_{15}O_3N_3$. Ber. C 57.79, H 6.08, N 16.87.
Gef. » 57.80, » 6.34, » 16.97.

Der Körper krystallisiert in schönen, schwefelgelben, dichroitischen Krystallen. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt er bei 132—133° (korr.).

In Methylalkohol, Äther, Pyridin, Chloroform und Essigester ist er sehr leicht löslich, in Aceton und Alkohol nur in der Wärme, in Petroläther endlich so gut wie unlöslich.

Oxy-diacetyl-monoxim. $CH_3(OH).CO.C(:N.OH).CH_3$.

15 g reines, im Vakuum getrocknetes Bariumhydroxyd werden in 500 ccm Wasser gelöst und die Lösung auf 0° abgekühlt. Zu dieser fügt man in kleinen Portionen 10 g trocknes, fein gepulvertes Acetyloxy-diacetylmonoxim hinzu. Man schüttelt nun die eiskalte Flüssigkeit bis zur völligen Lösung und stellt dann das gelblich-grüne Reaktionsgemisch auf eine halbe Stunde in Eis. Hierauf wird neutralisiert, indem man erst 31.5 ccm verdünnte Schwefelsäure (spez. Gewicht 1.16) zusetzt und nachher vorsichtig bis zur vollkommenen Neutralisation Schwefelsäure bezw. Bariumhydroxyd hinzufügt. Das Bariumsulfat wird durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit getrennt, diese im Vakuum bei 35—40° und 12—14 mm Druck eingeengt und schließlich im Exsiccator zur Trockne gebracht.

Das Oxydiacetyl-monoxim kann der wäßrigen Lösung auch entzogen werden: die vom Bariumsulfat befreite neutrale Lösung wird mit Kochsalz gesättigt und mit Essigester ausgeschüttelt. Der Ester färbt sich gelblich, die Lösung schwach rosa. Man läßt nun den Ester ab und extrahiert die Flüssigkeit noch etwa 4—5-mal mit demselben Lösungsmittel. Die gesamte Estermenge wird nun mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum destilliert. Der letzte Rest Essigester wird vorteilhaft im Vakuumexsiccator weggedunstet, wobei schließlich schöne, weiße Krystalle zurückbleiben. Sie werden zunächst mit wenig Chloroform gewaschen und dann aus sehr wenig heißem Wasser umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute an so dargestelltem Oxydiacetyl-monoxim beträgt 72% der Theorie.

0.1612 g Sbst.: 0.2422 g CO_2, 0.0883 g H_2O. — 0.1893 g Sbst.: 20.2 ccm N (20°, 759 mm).

$C_4H_7O_3N$. Ber. C 40.99, H 6.06, N 11.95.
Gef. » 40.98, » 6.13, » 12.24.

Das Oxydiacetyl-monoxim bildet, aus Wasser umkrystallisiert, prachtvolle lange Prismen. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt es bei 118.5—119.5° (korr.) unter Zersetzung. Auf einem Platinblech erhitzt, bläht sich die Substanz zunächst auf und verkohlt dann unter explosionsartiger Verpuffung. Ihr Geschmack ist ziemlich bitter und erinnert an Caramel.

Monophenylhydrazon des Oxy-diacetyl-monoxims,
$CH_3(OH).C(:N.NH.C_6H_5).C(:N.OH).CH_3$.

1 g Oxydiacetyl-monoxim wird in 12 ccm 50-prozentiger Essigsäure gelöst und auf 0° abgekühlt; dazu gibt man eine ebenfalls auf 0° abgekühlte Lösung von 3.7 g Phenylhydrazin in 3 ccm 50-prozentiger Essigsäure. Es

bilden sich sehr bald kleine Nädelchen des Hydrazons, und nach einer halben Stunde ist die Abscheidung beendet. Es wird nun an der Saugpumpe filtriert, der Niederschlag mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen und zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Die Ausbeute beträgt 87% der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

0.1722 g Sbst.: 0.3665 g CO_2, 0.0993 g H_2O. — 0.1203 g Sbst.: 21.4 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N_3$. Ber. C 57.94, H 6.34, N 20.28.
Gef. » 58.04, » 6.45, » 20.38.

Das Monohydrazon des Oxydiacetyl-monoxims krystallisiert aus Alkohol in langen, hellgelben, lichtbrechenden Nadeln.

Der Schmelzpunkt liegt bei 197.5° (korr.).

In Essigester, Aceton und Pyridin ist es sehr leicht löslich, in Methylalkohol und Äther erst in der Wärme; in Benzol, Chloroform und Petroläther ist es fast unlöslich.

Osazon des Oxy-diacetyls,
$CH_2(OH).C(:N.NH.C_6H_5).C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$.

2 g Oxydiacetyl-monoxim werden in einem Gemisch von 100 ccm 50-prozentiger Essigsäure und 100 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 10 g Phenylhydrazin, welches vorher in einem Gemenge von 30 ccm 50-prozentiger Essigsäure und 20 ccm Wasser gelöst wurde. Das Reaktionsgemisch wird eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Es scheiden sich sehr bald goldgelbe Blättchen ab, welche sich immer mehr vermehren, bis schließlich die ganze Flüssigkeit von ihnen durchsetzt ist. Sie werden nach dem Erkalten abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure nachgewaschen und nach dem Trocknen aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Die Ausbeute beträgt 77% der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

0.1432 g Sbst.: 0.3571 g CO_2, 0.0857 g H_2O. — 0.1074 g Sbst.: 19.0 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{16}H_{18}ON_4$. Ber. C 68.04, H 6.44, N 19.80.
Gef. » 68.01, » 6.69, » 19.91.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt das Osazon gegen 189° (korr.) unter Zersetzung. Es bildet schöne, goldgelbe Blättchen, welche in warmem Methylalkohol und Äthylalkohol, in Äther bereits in der Kälte löslich sind.

Befeuchtet man eine Probe der Substanz mit absolutem Alkohol, erwärmt mit einem Tropfen Ferrichlorid und schüttelt nach dem Erkalten mit Äther aus, so färbt sich der Äther rotbraun (Osazon-Reaktion von Pechmann).

308. Hans Fischer: Notiz zum Verhalten des *d*-Leucyl-*l*-tryptophans gegen autolytische Fermente.

[Aus der II. Medizinischen Klinik zu München.]

(Eingegangen am 16. Juni 1910.)

In einer kurzen Notiz[1]) beschrieb ich das *d*-Leucyl-*l*-tryptophan und erwähnte, daß dieser Körper durch Pankreatin schwach, durch zerhackte Leber stark gespalten wird, nachgewiesen durch die stark positive Tryptophan-Reaktion. (Rotfärbung mit Bromwasser.)

Daß Kontrollproben ohne Zusatz des Körpers angesetzt wurden, ist selbstverständlich, und wurde daher nicht besonders erwähnt. Abderhalden[2]) macht nun in einer kürzlich erschienenen Arbeit ausführlich auf diese Notwendigkeit aufmerksam und meint, daß meine Angabe über Spaltung von *d*-Leucyl-*l*-tryptophan der Nachprüfung bedürfe, da bei analog zusammengesetzten Dipeptiden durch Zusatz von **Hefepreßsaft keine Spaltung erzielt wurde.**

Ich habe nun mein analysiertes Präparat nochmals geprüft und bin bei wiederholt angesetzten Versuchen mit Hefeauszug[3]) zu demselben Resultat gelangt, wie früher, daß durch autolytisches Ferment *d*-Leucyl-*l*-tryptophan unzweifelhaft gespalten wird.

Um nun die gleiche Methode wie Abderhalden anzuwenden, und um Einblick in die quantitativen Verhältnisse der Spaltung zu gewinnen, wandte ich auch die »optische Methode« an, von deren Ausführung damals Abstand genommen wurde, da es sich ja nur um einen ganz kurz orientierenden Versuch handelte.

Als Kontrollversuch für die Wirksamkeit des Hefenauszuges wurde zunächst Glycyl-Tryptophan in 1.2-prozentiger Lösung[4]) angesetzt. Es ergab sich eine unzweifelhafte Abspaltung von Tryptophan, nachgewiesen durch die entstehende Linksdrehung.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 4320 [1909].

[2]) Emil Abderhalden und Josef Schuler, diese Berichte **43**, 907 [1910].

[3]) **Emil Fischer, diese Berichte 27, 2985 [1894].**

[4]) Abderhalden gibt (Zeitschr. für physiol. Chem. **66**, 139) an, daß er mit 10-prozentiger Glycyl-tryptophan-Lösung arbeitet. Bei dieser Konzentration, die man kaum in der Siedehitze erreicht, krystallisiert bei 37° bereits der größte Teil des Glycyl-tryptophans aus. Woran dieser Unterschied der Löslichkeit liegt, vermag ich nicht anzugeben. Es scheint auch eine Differenz im Geschmack zu bestehen; mein Präparat schmeckt süß, während Abderhalden und Kempe (diese Berichte **40**, 2744 [1907]) einen bitteren Geschmack angeben.

d-Leucyl-*l*-tryptophan wurde nun in 0.6-prozentiger Konzentration angewandt, ohne daß auch nur der geringste Unterschied in der Drehung innerhalb 24 Stunden festgestellt werden konnte. Daß jedoch trotzdem eine Spaltung eingetreten war, bewies die auch hier im Verhältnis zur Kontrollprobe bedeutend verstärkte Bromreaktion.

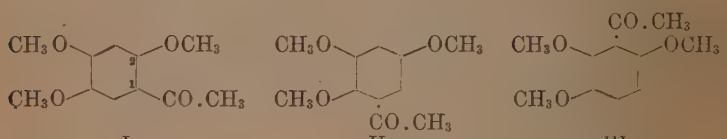
Es geht daraus hervor, daß die Spaltung des *d*-Leucyl-*l*-tryptophans keine sehr ausgiebige ist, aber durch die stark positive Bromreaktion steht die Spaltung doch unzweifelhaft fest. Auch steht der Anwendung der optischen Methode auf *d*-Leucyl-*l*-tryptophan nicht nur seine Schwerlöslichkeit in Wasser hindernd im Wege, sondern auch der Umstand, daß das Tryptophan die gleiche Drehungsrichtung besitzt, wie das Ausgangsmaterial, während *d*-Leucin kaum dreht.

---

309. J. Reigrodski und J. Tambor: Synthese des 2,3-Dioxy-flavons.

(Eingegangen am 16. Juni 1910.)

Läßt man auf den Oxyhydrochinon-trimethyläther Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken, so entsteht, wie wir gefunden haben, ein Monoketon, ein Oxy-chinacetophenon-trimethyläther, für den theoretisch drei Strukturformeln in Betracht zu ziehen sind:



I. II. III.

Zwischen diesen 3 Formeln läßt sich die Entscheidung zugunsten der Formel I aus folgendem Grunde treffen:

Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Phenole oder deren Alkyläther tritt der Säurerest stets in die *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe oder zum Oxalkylreste. Eine Ausnahme bildet, soweit uns bekannt ist, nur der Orcindimethyläther, der, mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid behandelt, zwei stellungsisomere Monoketone[1]) liefert.

---

[1]) Diese Berichte **39**, 4040 [1906]; **41**, 793 [1908].

Ferner hat Gattermann durch die Synthese des Asarons[1]) bewiesen, daß die Aldehydogruppe in den Oxyhydrochinon-trimethyläther in *p*-Stellung zum Oxalkylreste tritt. Wir sind daher berechtigt anzunehmen, daß auch der Säurerest in die bevorzugte Stellung, in die *p*-Stellung, getreten ist.

Es wäre demnach der Oxychinacetophenon-trimethyläther als das 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon anzusprechen.

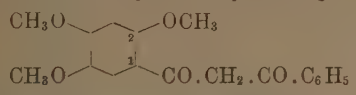
2.4.5-Trimethoxy-acetophenon.

3 g (1 Mol.) Oxyhydrochinon-trimethyläther werden mit etwas Schwefelkohlenstoff übergossen und mit 1.5 g (1 Mol.) Acetylchlorid und ebensoviel Aluminiumchlorid versetzt. Das Gemisch wird alsdann 2 Tage sich selbst überlassen und die entstandenen Aluminiumverbindungen durch Eis zersetzt. Nach dem Durchleiten von Wasserdampf läßt man erkalten und filtriert das ausgeschiedene Keton ab.

Es krystallisiert aus Alkohol in kleinen weißen Nädelchen, die bei 102—103° schmelzen.

$C_{11}H_{14}O_4$. Ber. C 62.86, H 6.66.
Gef. » 63.07, » 6.99.

2.4.5-Trimethoxy-benzoylacetophenon,



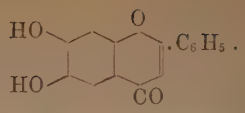
1 g (1 Mol.) 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon wird unter Erwärmen in 2 g (3 Mol.) Benzoesäuremethylester gelöst und mit 0.22 g (2 Atome) granuliertem, metallischem Natrium versetzt. Man erhitzt alsdann das Ganze im Ölbade eine Stunde lang auf 115—120°, bis der Kolbeninhalt fest geworden ist. Nach dem Erkalten zersetzt man das Natriumsalz des β-Diketons mit essigsaurem, eiskaltem Wasser und schüttelt den Kolbeninhalt mit Äther aus. Der ätherischen Lösung wird mit 3-proz. Natronlauge das β-Diketon entzogen und durch Kohlensäure wieder in Freiheit gesetzt. Das 2.4.5-Trimethoxy-benzoylacetophenon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in mikroskopisch kleinen, ockergelben Prismen vom Schmp. 105°. Aus konzentriertem Alkohol erhält man nach langem Stehen schöne Rhomboeder.

Die alkoholische Lösung des β-Diketons wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.79, H 5.73.
Gef. » 68.58, » 5 89.

---

[1]) Diese Berichte **32**, 290 [1899].

2.3-Dioxy-flavon, 

Durch 4-stündiges Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure läßt sich das 2.4.5-Trimethoxy-benzoylacetophenon in das 2.3-Dioxyflavon überführen. Wir haben die erhaltene Reaktionsmasse in Natriumbisulfitlösung eingetragen und den abgeschiedenen, voluminösen, ziegelroten Niederschlag behufs Reinigung acetyliert.

Das 2.3-Bisacetoxy-flavon krystallisiert aus Alkohol in farblosen, dünnen Nädelchen, die bei 195° schmelzen.

$C_{19}H_{14}O_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.
Gef. » 67.61, » 4.41.

Durch kurzes Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure wird die Acetylverbindung verseift.

Das 2.3-Dioxy-flavon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in fast farblosen, mikroskopisch kleinen Prismen, die bei 135° unter Zersetzung schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

$C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$. Ber. C 66.17, H 4.41, H_2O 6.62.
Gef. » 65.93, » 4.72, » 6.92.

Das 2.3-Dioxy-flavon färbt gebeizte Streifen fast gar nicht an; es wird von konzentrierter Schwefelsäure mit schwach grüner Farbe aufgenommen, und die Lösung fluoresciert schwach grün.

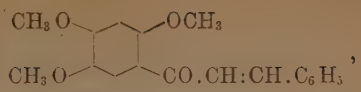
Das 2.3-Dimethoxy-flavon bildet sich leicht beim Kochen der methylalkoholischen Lösung des 2.3-Dioxyflavons mit 4 Mol. Methyljodid und 4 Mol. Ätzkali. Die glatte Bildung des Dimethyläthers zeigt, daß sich in der Stellung 1 keine Hydroxylgruppe befindet, denn bekanntlich ist in den Oxyflavonen das in der Stellung 1 befindliche Hydroxyl mit Methyljodid und Alkali schwer methylierbar. Davon, daß hier ein Dimethyläther vorliegt, haben wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugt; die methylierte Verbindung läßt sich nicht acetylieren.

Das 2.3-Dimethoxy-flavon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, farblosen Nädelchen vom Schmp. 189°; seine verdünnte alkoholische Lösung fluoresciert bläulich.

$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.34, H 4.96.
Gef. » 72.16, » 5.14.

Das 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon paart sich mit Aldehyden leicht zu Chalkonderivaten[1]). So haben wir z. B. durch Kondensation dieses Ketons mit Benzaldehyd das

[1]) Diese Berichte **37**, 792 [1904].

2.4.5-Trimethoxy-chalkon, 

,

dargestellt. Es krystallisiert aus Alkohol in kanariengelben Nadeln, die bei 113—114° schmelzen. Das Chalkonderivat löst sich in konzentrierter Schwefelsäure orange.

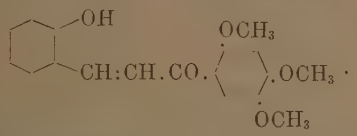
$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.48, H 6.04.
Gef. » 72.50, » 6.28.

Das 2.4.5-Trimethoxy-chalkon-dibromid krystallisiert aus Alkohol in schwach gelben, prismatischen Täfelchen, die unter Zersetzung bei 148° schmelzen.

$C_{18}H_{18}Br_2O_4$. Ber. Br 35.08. Gef. Br 35.20.

Ein größeres Interesse beansprucht das 2-Oxy-2'.4'.5'-trimethoxy-chalkon, weil es sich nach der Methode von Kostanecki und Tambor in ein Derivat des 1-Benzoyl-cumarons[1]) überführen läßt.

2-Oxy-2'.4'.5'-trimethoxy-benzalacetophenon,



3 g (1 Mol.) Salicylaldehyd und 1.75 g (1 Mol.) 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon werden in 30 g Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 3 g Natriumhydrat in wenig Wasser versetzt. Die tief rotbraune Lösung läßt man 2 Tage in gelinder Wärme stehen, und es beginnt die partielle Ausscheidung des Natriumsalzes des 2-Oxy-2'.4'.5'-trimethoxy-benzalacetophenons. Man gießt das Ganze in viel mit Salzsäure angesäuertes Wasser, und es fällt ein Öl aus, das in der Kälte erstarrt. Die abfiltrierten und auf Ton abgepreßten Krusten werden in verdünnter Natronlauge aufgenommen und die Lösung des Natriumsalzes filtriert. Das wiederum durch Salzsäure in Freiheit gesetzte Chalkonderivat wird sorgfältigst mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält die Verbindung in kleinen, grünen Nädelchen, die bei 159—160° unter Zersetzung schmelzen. Die Krystalle färben sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure orangerot, die Lösung ist orange.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.80, H 5.70.
Gef. » 68.43, » 5.70.

[1]) Diese Berichte **29**, 237 [1896].

Die durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellte Acetylverbindung krystallisiert aus verdünntem Alkohol in goldglänzenden Nädelchen vom Schmp. 121°.

$C_{20}H_{20}O_6$. Ber. C 67.41, H 5.61.
Gef. » 67.13, » 5.74.

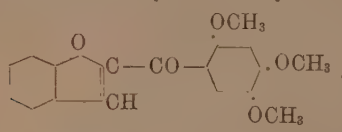
Bromiert man die in Chloroform gelöste Acetylverbindung mit 2 Atomen Brom, so entsteht ohne Schwierigkeit das

2-Acetoxy-2'.4'.5'-trimethoxy-chalkon-dibromid,

welches aus Alkohol umkrystallisiert, in Form weißer Nädelchen erhalten wird. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 132° und färben sich am Lichte rasch rosa.

$C_{20}H_{20}O_6Br_2$. Ber. Br 31.01. Gef. Br 31.10.

2'.4'.5'-Trimethoxy-1-benzoyl-cumaron,



Löst man das 2-Acetoxy-2'.4'.5'-trimethoxy-chalkon-dibromid in Alkohol und setzt zu der heißen Lösung starke Kalilauge hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich rotgelb, und auf Wasserzusatz setzt sich ein gelber Niederschlag ab. Er wird nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Ton aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält prismatische Nadeln vom Schmp. 125°. Von konzentrierter Schwefelsäure werden dieselben orange gefärbt; die schwefelsaure Lösung ist ebenfalls orange.

$C_{18}H_{16}O_5$. Ber. C 69.20, H 5.10.
Gef. » 68.84, » 5.06.

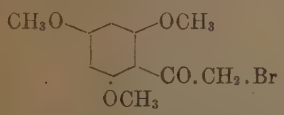
Bern, Universitätslaboratorium.

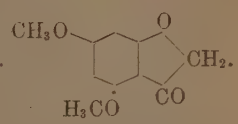
310. H. Dumont und J. Tambor: Zur Kenntnis des 1.3-Dimethoxy-cumaranons.

(Eingegangen am 17. Juni 1910.)

Blom und Tambor[1]) haben gezeigt, daß der α-Bromresacetophenon-dimethyläther beim Behandeln mit alkalischen Mitteln infolge eines Ringschlusses in das 3-Methoxy-cumaranon übergeht.

Ganz dasselbe Verhalten zeigt der α-Brom-phloroacetophenon-trimethyläther (I), der mit alkoholischem Kaliumacetat erhitzt, das 1.3-Dimethoxy-cumaranon liefert.

I. 

II. 

Dieses ist identisch mit dem »Dimethoxy-ketocumaran«, das Friedländer[2]) aus dem Dimethylphloroacetophenonchlorid durch Abspaltung von Salzsäure erhalten hatte.

α-Brom-phloroacetophenon-trimethyläther (Formel I).

Eine Lösung von 16 g Phloroglucintrimethyläther und 20 g Bromacetylbromid in wenig Schwefelkohlenstoff wird allmählich mit 20 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das rot gefärbte Reaktionsprodukt wird nach dem Abgießen des Schwefelkohlenstoffs unter guter Eiskühlung mit salzsäurehaltigem Wasser zersetzt und das abgeschiedene Keton aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält feine, farblose Nädelchen, die bei 126° schmelzen.

$C_{11}H_{13}O_4Br$. Ber. Br 27.68. Gef. Br 27.72, 27.68.

1.3-Dimethoxy-cumaranon (Formel II).

Wird der α-Brom-phloroacetophenontrimethyläther (4 g) in absolutem Alkohol (50 ccm) gelöst und unter Zugabe von essigsaurem Kalium (3 g) 4 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht, so scheidet sich nach 12-stündigem Stehen aus der vorher filtrierten und mit Wasser bis zur Trübung versetzten Lösung ein Niederschlag ab. Wird dieser unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkrystallisiert, so erhält man weiße Nädelchen, die bei 132° schmelzen und mit dem bereits erwähnten »Dimethoxy-ketocumaran« von Friedländer, der dessen Schmelzpunkt bei 136—138° fand, identisch sind.

---

[1]) Diese Berichte **38**, 3590 [1905]. [2]) Diese Berichte **30**, 2153 [1897].

Zum Beweise der Identität haben wir aus dem 1.3-Dimethoxy-cumaranon durch Kondensation mit Benzaldehyd bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge das

1.3-Dimethoxy-benzalcumaranon

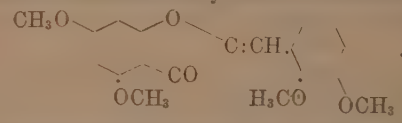
dargestellt. Es krystallisiert in weißen Nädelchen, die bei 153° schmelzen.

$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.34, H 4.96.
Gef. » 72.33, » 5.07.

Das 1.3-Dimethoxy-benzalcumaranon ist zweifellos identisch mit dem von Friedländer[1]) erhaltenen Kondensationsprodukte aus Dimethoxyketocumaran und Benzaldehyd, dessen Schmelzpunkt Friedländer bei 150—152° fand.

Wie bereits Friedländer betonte, vereinigt sich das 1.3-Dimethoxy-cumaranon leicht und glatt schon in der Kälte mit Aldehyden, und wir haben das 1.3-Dimethoxy-cumaranon mit den Dimethyläthern einiger Dioxybenzaldehyde zu Cumaranonderivaten gepaart.

1.3.2'.3'-Tetramethoxy-benzalcumaranon,



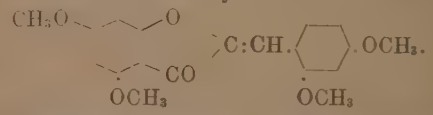
0.25 g 1.3-Dimethoxy-cumaranon und 0.22 g *o*-Veratrumaldehyd, den wir der Güte des Hrn. E. Noelting zu verdanken haben, löst man in wenig Alkohol auf und versetzt die alkoholische Lösung mit 2 g 20-prozentiger Natronlauge. Nach eintägigem Stehen wird der bereits krystallinisch abgeschiedene Niederschlag abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Das 1.3.2'.3'-Tetramethoxy-benzalcumaranon stellt gelbe Nädelchen dar, die bei 166° schmelzen.

$C_{19}H_{18}O_6$. Ber. C 66.63, H 5.27.
Gef. » 66.36, » 5.57.

Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Nädelchen rot, die Lösung erscheint dunkelorange.

1.3.2'.4'-Tetramethoxy-benzalcumaranon,



0.8 g 1.3-Dimethoxy-cumaranon, 0.7 g Resorcylaldehyd-dimethyläther, 10 ccm Alkohol, 2 g 20-prozentige Natronlauge. Aus Alkohol feine, gelbe Nädelchen. Schmp. 209°.

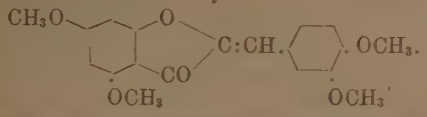
---

[1]) Diese Berichte **30**, 2154 [1897].

Lösung in konzentrierter Schwefelsäure blutrot.

$C_{19}H_{18}O_6$. Ber. C 66.63, H 5.27.
Gef. » 66.79, » 5.38.

1.3.3'.4'-Tetramethoxy-benzalcumaranon,



Aus Alkohol feine, gelbe Nädelchen, die bei 175° schmelzen.

$C_{19}H_{18}O_6$. Ber. C 66.63, H 5.57.
Gef. » 66.30, » 5.25.

Das 1.3.3'.4'-Tetramethoxy-benzalcumaranon färbt sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure orange, die Lösung erscheint blutrot.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

311. P. Friedländer und Erw. Schwenk: Über die Zersetzung von Indigblau und Indigrot durch Alkalien.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Institut des K. K. Technologischen Gewerbemuseums in Wien.]

(Eingegangen am 17. Juni 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Die Zersetzung des Indigos durch Ätzkali bei höherer Temperatur wurde bekanntlich schon vor 70 Jahren von Fritzsche[1]) studiert und die Untersuchung führte zu der folgenschweren Entdeckung des Anilins und der Anthranilsäure. Auffallenderweise ist man seit dieser Zeit auf diese Reaktion kaum wieder zurückgekommen und hat nicht versucht (wenigstens nicht mit Erfolg), näheren Einblick in die Vorgänge der Zersetzung zu gewinnen.

Fritzsche fand, daß Indigo bei ca. 150° von konzentrierter Kalilauge unter völliger Zersetzung mit orangeroter Farbe in Lösung geht, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser in Berührung mit Luft wieder etwas Indigo abscheidet. Aus dem Filtrat fällen Säuren als Hauptreaktionsprodukt die sogenannte Chrysanilsäure, deren Zusammensetzung jedoch aus den Analysen von Fritzsche nicht mit Sicherheit hervorgeht. Beim Erwärmen mit Säuren liefert sie eine schwarzblaue Substanz und Anthranilsäure. Letztere kann als

[1]) Ann. d. Chem. 39, 79 [1841].

Kaliumsalz auch aus der Kalischmelze isoliert werden und ihre Menge nimmt zu, wenn man bei der Zersetzung Oxydationsmittel ($KClO_3$ usw.) zusetzt (Liebig).

Sehr viel später wiesen K. Heumann und F. Bachofen[1]) nach, daß der Indigo liefernde Bestandteil der Kalischmelze nicht, wie früher angenommen, Indigweiß, sondern Indoxyl sei und schließlich formulierte W. Henschel[2]) den Zersetzungsvorgang (unter der ganz willkürlichen Annahme der Zusammensetzung der Chrysanilsäure als $C_{16}H_{12}N_2O_4$)

$$\underset{\text{Indigblau}}{2\,C_{16}H_{10}N_2O_2} = \underset{\text{Chrysanilsäure}}{C_{16}H_{12}N_2O_4} + \underset{\text{Indoxyl}}{2\,C_8H_7NO} + O$$

Eine Wiederholung der Versuche von Fritzsche ergab jedoch sofort die Unmöglichkeit dieser Gleichung. Die Menge des in der Schmelze enthaltenen Indoxyls ist bei vorsichtigem Arbeiten sehr viel geringer, als die Gleichung erfordert (5—10 % des angewandten Indigblaus), und hängt stark von der Temperatur und Dauer der Einwirkung ab. Das Indoxyl ist ein sekundäres Zersetzungsprodukt.

Aber auch die Chrysanilsäure ist kein primäres Zersetzungsprodukt des Indigos, was sich eigentlich schon aus den Angaben von Fritzsche vermuten ließ. Versetzt man die stark verdünnte, mit Luft geschüttelte und vom Indigblau filtrierte, grünlichgelbe Kalischmelze mit Mineralsäuren, so erfordert die völlige Abscheidung der in Wasser fast unlöslichen Chrysanilsäure in der Kälte einige Sekunden. Sie entsteht erst durch die kondensierende Wirkung der Säure aus primär gebildeter Anthranilsäure und einer zweiten, sehr reaktionsfähigen Verbindung, deren Alkalisalze sich hinsichtlich Löslichkeit von denen der Anthranilsäure nicht so sehr unterscheiden, daß eine Isolierung durchführbar wäre. Eine fast vollständige Trennung beider Verbindungen gelingt aber, wenn man die sehr verdünnte, von Indoxyl befreite Lösung der Schmelze in der Kälte unter kräftigem Schütteln in verdünnte Salzsäure gießt, die mit Äther überschichtet ist. Hierdurch läßt sich die Bildung der Chrysanilsäure fast vollständig vermeiden; Anthranilsäure geht in die saure, wäßrige Lösung, und die zweite Komponente der Chrysanilsäure kann dem mit Wasser und verdünnter Salzsäure gewaschenen Äther durch Schütteln mit wenig 40-prozentiger Natronlauge als grünlich gelbes, in Natronlauge schwer lösliches Salz entzogen werden. Aus der wäßrigen Lösung desselben scheiden sich beim Neutralisieren schwach gelblich gefärbte Nädelchen einer Verbindung ab, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften als

[1]) Diese Berichte **26**, 225 [1893].
[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] **60**, 577 [1900].

Indoxyl-2-aldehyd, $C_8H_4 < \begin{matrix} C(OH) \\ NH \end{matrix} > C.COH$,

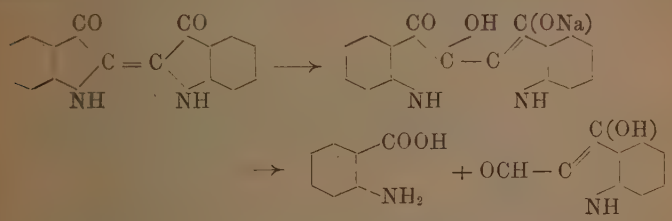
aufzufassen ist. Er zeigt eine Reihe der typischen Aldehyd-Reaktionen, läßt sich leicht zu Indigblau oxydieren und vereinigt sich bei Gegenwart von Säuren mit Anthranilsäure zu gleichen Molekülen glatt zu Chrysanilsäure, welcher die Formel $C_{16}H_{12}N_2O_3$ und die Konstitution $C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ N:CH.C \end{matrix} < \begin{matrix} C(OH) \\ NH \end{matrix} > C_6H_4$ zukommt. Verdünnte Mineralsäure verwandeln in der Wärme sowohl den reinen Aldehyd, wie (nach vorangegangener Hydrolyse) auch die Chrysanilsäure in einen schwarzblauen, schön krystallisierenden Körper.

Aus warmem Wasser oder aus Chloroform + Ligroin wurde der Aldehyd in glänzenden Nadeln erhalten, die sich bei ca. 160° zersetzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

0.1256 g Sbst.: 0.3081 g CO_2, 0.0465 g H_2O. — 0.1598 g Sbst.: 12.9 ccm N (17°, 742 mm).

$C_9H_7NO_2$. Ber. C 67.09, H 4.35, N 9.04.
Gef. » 66.90, » 4.15, » 9.09.

Die Aufspaltung des Indigblaus durch Kalilauge erfolgt hiernach in derselben Weise, wie es durch die Untersuchungen des einen von uns[1]) bei verschiedenen indigoiden Farbstoffen festgestellt werden konnte:



Anscheinend ganz abweichend verläuft die Einwirkung konzentrierter Alkalien auf Indigrot (Indirubin). Dieser Farbstoff verwandelt sich beim Erhitzen mit konzentrierter, wäßriger Natronlauge auf 150° glatt in ein krystallinisches, auch in reinem Wasser sehr schwer lösliches Natriumsalz von der Zusammensetzung $C_{16}H_{11}N_2O_3Na$, aus dem Säuren eine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O_3$ frei machen, die aus Nitrobenzol in langen, glänzenden, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt über 295° krystallisiert. Die Analyse ergab:

---

[1]) Diese Berichte **41**, 1035 [1908].

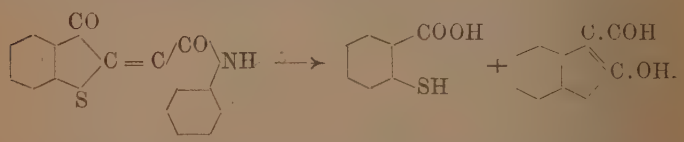
0.1151 g Sbst.: 0.2896 g CO_2, 0.0414 g H_2O. — 0.1570 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 68.52, H 4.32, N 10.03.
Gef. » 68.63, » 4.03, » 9.49.

Die Konstitution der Verbindung geht aus ihrer Zersetzung durch Säuren und aus ihrer Synthese hervor. Widerstandsfähig gegen verdünnte, kochende Mineralsäuren, wird sie beim Erhitzen auf 150° unter Kohlensäure-Abspaltung vollständig zersetzt in 1 Mol. Anilin und Oxindol, jedoch ist die Ausbeute an letzterem keine besonders gute. Einen klareren Einblick in die Spaltungsvorgänge gewährt das Verhalten des dem Indirubin analog zusammengesetzten Thioindigoscharlachs R von Kalle & Co. (2-Thionaphthen-3-indolindigo[1]) gegen Alkalien. Dieser schöne Farbstoff zerfällt hierbei glatt in Thiosalicylsäure und

Oxindol-3-aldehyd, $C_6H_4<\begin{matrix}C.COH\\ NH\end{matrix}>C.OH$,

die sich z. B. auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Natriumsalze leicht von einander trennen lassen:



Die Verbindung, die wesentlich beständiger ist als der isomere Indoxylaldehyd und gleichfalls verschiedene typische Aldehydreaktionen zeigt, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 213°.

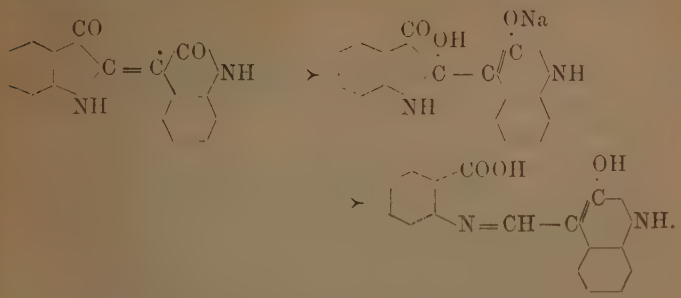
0.1181 g Sbst.: 0.2914 g CO_2, 0.0490 g H_2O. — 0.1459 g Sbst.: 11.7 ccm N (19°, 747 mm).

$C_9H_7NO_2$. Ber. C 67.09, H 4.35, N 8.65.
Gef. » 67.27, » 4.65, » 9.04.

Mit Anthranilsäure vereinigt sich der Aldehyd leicht und glatt zu einem beständigen Azomethin, das sich als identisch mit der Verbindung aus Indirubin erwies. Wir formulieren die Veränderung des-

[1]) Kalle & Co., D. R.-P. 182260. — A. Bezdzik und P. Friedländer, Monatsh. f. Chem. **29**, 375.

selben durch Alkali daher nach einem ganz ähnlichen Schema wie beim Indigblau:



Durch die vorstehend skizzierten Spaltungsreaktionen, über die wir an anderer Stelle ausführlicher berichten werden, sind die beiden Oxyindol-aldehyde leicht zugänglich geworden. Wir haben mit ihnen bereits eine Reihe interessanter Umsetzungen ausführen können und möchten uns das Gebiet für einige Zeit reservieren.

312. Carl Bülow und Karl Haas: Zur Kenntnis der Heterohydroxylsäuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. Juni 1910.)

Als »Heterohydroxylsäuren« hat Bülow Substanzen beschrieben, die entstehen, wenn man *N*-1-Amido-3.4-triazol und ähnlich zusammengesetzte Verbindungen mit 1.3-Ketocarbonsäureestern kondensiert[1]).

Die am Kohlenstoff 4 des heterokondensierten, heterocyclischen Doppel-Kernes hängende Hydroxylgruppe verleiht dem Molekül stark sauren Charakter; denn es lassen sich die Repräsentanten der erschlossenen Körperklasse ungemein scharf mit $^1/_{10}$-*n*. Alkalilauge titrieren, bilden also neutral reagierende Salzlösungen.

Diese auffallende Tatsache mußte uns Anlaß geben, das chemische Verhalten der neuen Säuregruppe zu erforschen, um zu sehen, inwieweit es mit den bekannten Eigenschaften der gleichartig reagierenden Carbonsäuren übereinstimmt.

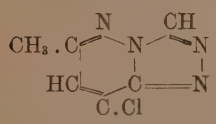
[1]) Bülow, diese Berichte **42**, 2594, 4435 [1909]; Bülow und Haas, diese Berichte **42**, 4642 [1909]; **43**, 379 [1910].

Wir stellten diesbezügliche Versuche zunächst mit der von Bülow und Weber (l. c.) beschriebenen 6-Methyl-[2.3-triazo-7.0″-pyridazin]-4-hydroxylsäure an. Sie entsteht auf einfachere Weise und in besserer Ausbeute als nach der früher beschriebenen Methode, wenn man äquimolekulare Mengen der Komponenten: *N*-1-Amido-3.4-triazol und Acetessigester im Metallbade auf höhere Temperaturen erhitzt.

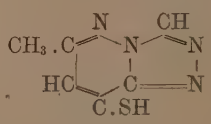
Es ergab sich, daß diese Heterohydroxylsäure sich nicht, wie die meisten Carbonsäuren verestern läßt, indem man in ihre alkoholische Lösung Salzsäuregas einleitet, ihr Chlorid auf Alkohol einwirken läßt, oder ihr Salz mit Dimethylsulfat behandelt, sondern nur durch Umsetzung der Halogenalkyle mit dem 6-methyl-[2.3-triazo-7.0″-pyridazin]-4-hydroxylsaurem Silber. Dagegen verläuft die Benzoylierung relativ glatt nach der Schotten-Baumannschen Methode. Der Vorgang ist indessen rückläufig; denn wenn man das Benzoat mit überschüssiger 5-prozentiger Natronlauge stehen läßt, so spaltet sich, selbst in der Kälte, Benzoesäure ab unter Rückbildung der Heterohydroxylsäure.

Durch Phosphorpentachlorid läßt sie sich, unter Anwendung von Phosphoroxychlorid als Verdünnungsmittel, in 6-Methyl-[2.3-triazo-7.0″-pyridazon]-4-chlorid I umwandeln. Das Chloratom haftet indessen am heterocyclischen Kern weit fester als in den eigentlichen Säurechloriden; denn man kann die Verbindung aus siedendem Wasser oder Alkohol umkrystallisieren, ohne daß wesentliche Säure- oder Esterbildung zu bemerken gewesen wäre.

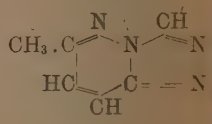
Dagegen ist es äußerst reaktionsfähig gegen Kaliumsulfhydrat; denn schon in der Kälte vollzieht sich die Umsetzung: an Stelle des Chloratoms tritt die SH-Gruppe. Ähnliche Umsetzungen sind schon mehrere Male beschrieben worden, so von Emil Fischer in seinen »Untersuchungen in der Puringruppe«, Kapitel 26: Über Thiopurine. Es entsteht z. B. 7-Methyl-6-thio-2-chlorpurin, wenn man das entsprechende 2.6-Dichlorderivat bei gewöhnlicher Temperatur mit einer normalen Lösung von Kaliumsulfhydrat schüttelt.



I.



II.



III.

Die 6-Methyl-[2.3-triazo-7.0″-pyridazin]-4-sulfhydrylsäure II, ist eine leicht oxydable Substanz mit ausgesprochen saurem Charakter; denn auch sie läßt sich, mit scharfem Umschlag in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator, titrieren, bildet also wie die

Hydroxylverbindungen mit den Alkalien Salze, deren Lösungen neutral reagieren. Wir bezeichnen deshalb die dieser Klasse von Verbindungen angehörenden Substanzen als »Heterosulfhydrylsäuren«.

Das Chlorid verhält sich starken Säuren gegenüber wie eine schwache Base. Es bildet hydrolytisch spaltbare Salze. Ebenso das 6-Methyl-[2.3-triazo-7.0″-pyridazin]-4-jodid, dessen Hydrojodid man in langen, schönen Nadeln bekommen kann, wenn man »Hydroxylsäure« mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor am Rückflußkühler erhitzt.

Wird das Chlorid mittels Zinkstaub in wäßriger Lösung reduziert, so bildet sich 6-Methyl-[2.3-triazo-7.0″-pyridazin] III. Als Zwischenprodukt muß man aus Zweckmäßigkeitsgründen das gut krystallisierende Pikrat isolieren, aus dem dann erst mit einiger Schwierigkeit die reine Base zu gewinnen ist.

Das heterokondensierte, heterocyclische Ringsystem zeigt eine bemerkenswerte Beständigkeit gegen konzentrierte Salzsäure; denn man darf die Hydroxylsäure 4—5-mal mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure zur Trockne dampfen oder mit ihr im Druckrohr fünf Stunden auf 140° erhitzen, ohne daß größere Mengen der Substanz zerstört werden. Ein ganz geringer Teil erleidet allerdings während dieser gewaltsamen Operation schmierige Zersetzung, die Hauptmenge aber kann unverändert wieder zurückgewonnen werden.

Ganz anders verläuft die Kalischmelze bei 280°. Durch sie wird das Ringsystem zerstört. Unter den tiefbraun gefärbten Spaltprodukten befindet sich Cyanwasserstoffsäure neben unerquicklichen Schmieren, aus denen sich nichts bemerkenswertes isolieren läßt.

Erhitzt man »Hydroxylsäure« mit Phenylhydrazin, so tritt bereits bei Wasserbad-Temperatur lebhafte Reaktion ein. Die Schmelze wird dunkelrot, während sich gleichzeitig ein schwerer, krystallinischer Niederschlag bildet. Er besteht, soweit unsere seitherigen Untersuchungen erkennen lassen, aus einem Gemenge von drei verschiedenen, kompliziert zusammengesetzten Körpern. Aus dem mit Alkohol verdünnten, flüssigen Anteile krystallisiert in reichlichen Mengen [4-Anilin-azo]-1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in den bekannten langen, glänzenden, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 155—156° aus. Seine Bildung deutet darauf hin, daß zum mindesten ein Teil des heterokondensierten, heterocyclischen Systemes unter Bildung von Acetessigester aufgespalten ist. Dabei muß gleichzeitig Oxydation stattgefunden haben, da anders die Bildung des Pyrazolonabkömmlings nicht erklärt werden kann. Der Vorgang müßte nach dieser Richtung hin der Phenylglucosazon-Bildung analog interpretiert werden.

Man hätte erwarten sollen, daß freies Hydrazin in analoger Weise mit der »Hydroxylsäure« reagiert. Das ist nicht der Fall; denn ohne jegliche Spaltungswirkung bildet sich glatt das Hydrazinsalz der Säure mit allen solchen Verbindungen zukommenden, charakteristischen Eigenschaften.

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsmaterial, die 6-Methyl-[2.3-triazo-7.0″-pyridazin]-4-hydroxylsäure, wurde von Bülow und Weber l. c. durch achtstündiges Kochen einer eisessigsauren Lösung äquimolekularer Mengen *N*-Amidotriazol und Acetessigester gewonnen. Man erhält sie schneller und in besserer Ausbeute, wenn man 11 g des Amids mit 19 g des Esters langsam im Metallbade erhitzt. Bei 130° beginnt die Reaktion. Man erhöht die Temperatur im Lauf von 10 Minuten auf 150° und hält sie so eine Stunde lang. Um die Kondensation zu vollenden, muß man die Schmelze noch ($^1/_4$—$^1/_2$ Stunde) auf 160—170° erhitzen. Sie bildet zum Schluß eine krümelige Masse, die man nach dem Erkalten zunächst 3-mal mit je 10 ccm Wasser auslaugt; dann krystallisiert man den grau gefärbten Rückstand (10 g) unter Zusatz von Tierkohle aus Eisessig, zum Schluß aus siedendem Wasser um.

Das 6-methyl-[2.3-triazo-7.0″-pyridazin]-4-hydroxylsaure Natrium entsteht, wenn man 2 g der Säure in 120 ccm kochendem Weingeist löst und eine Lösung von 3 g Natrium in 15 ccm absolutem Alkohol hinzugießt. Nach 12-stündigem Stehenlassen hatten sich 0.8 g des Natriumsalzes in feinen, farblosen Nädelchen ausgeschieden, die man absaugt, zunächst mit höchstprozentigem Sprit und zum Schluß mit reinem Äther auswäscht. Das Salz löst sich außerordentlich leicht in Wasser. Diese Sulution reagiert völlig neutral. Durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Hydroxylsäure ab, sie löst sich aber in einem Überschuß des Fällungsmittels wieder auf.

0.1841 g Sbst.: 0.0751 g Na_2SO_4.

$C_6H_5N_4ONa$. Ber. Na 13.37. Gef. Na 13.23.

6-Methyl-[2.3-triazo-7.0″-pyridazin]-4-hydroxylsäure-äthylester.

Die Hydroxylsäure läßt sich mittels Alkohol und Säure oder Dimethylsulfat nicht verestern. Wir gewannen den Ester aus dem Silbersalz: Man löst 1.5 g Säure in kochendem Wasser und fügt eine Lösung von 2 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser hinzu. Der schleimige, schlecht zu filtrierende Niederschlag wird abgesaugt, mehrere Male mit absolutem Alkohol, dann mit Äther gewaschen. Das getrocknete, feinst verriebene Salz erhitzten wir mit 1.8 g Jodäthyl in 20 ccm Chloroform fünf Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß. Man filtriert dann und kocht den gelben Rückstand noch zweimal mit je 20 ccm Chloroform aus. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels

hinterbleibt ein dunkel gefärbter, schmieriger Körper, den man auf Ton streicht. Ausbeute 0.7 g. Das Rohprodukt nimmt man in wenig Wasser auf. Dabei bleibt eine kleine Menge einer schwer löslichen Substanz zurück. Das zum Trocknen eingedampfte Filtrat krystallisiert man zweimal aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch um. Der reine Ester schmilzt bei 170—171°. Er löst sich in allen gebräuchlichen Solvenzien leicht auf, Äther und Ligroin ausgenommen.

0.1117 g Sbst.: 0.2209 g CO_2, 0.0570 g H_2O.

$C_8H_{10}ON_4$. Ber. C 53.93, H 5.60.
Gef. » 53.94, » 5.71.

Benzoylierung der Hydroxylsäure.

Man suspendiert 1 g der Säure in 15 ccm Pyridin und trägt langsam in die durch Eis abgekühlte Flüssigkeit 4.5 g Benzoylchlorid ein. Das Ganze bleibt 15 Stunden bei 0° stehen. Dann gießt man die Lösung in verdünnte, kalte Schwefelsäure und wäscht die ausgeschiedene, halbweiche, zähe Schmiere noch einige Male mit angesäuertem Wasser. Zur Entfernung der Benzoesäure zieht man sie mit eiskalter, 5-prozentiger Natronlauge aus und entfernt aus dem Rückstand die schmierigen Bestandteile durch Behandlung mit Äther. Der verbleibende Rest wird aus Methylalkohol umkrystallisiert, in dem Verunreinigungen am besten gelöst bleiben: große, lange Prismen, die Krystallalkohol zu enthalten scheinen, da sie beim Liegen an der Luft trübe werden und zerfallen. Ausbeute 1 g. Für die Analyse wurde die Substanz nochmals aus wenig Essigester umkrystallisiert: kleine Würfel, die bei 156° erweichen und bei 157—158° schmelzen.

0.1108 g Sbst.: 0.2501 g CO_2, 0.0413 g H_2O.

$C_{13}H_{10}O_2N_4$. Ber. C 61.41, H 4.00.
Gef. » 61.55, » 4.17.

6-Methyl-[2.3-triazo-7.0″-pyrimidin]-4-benzoylhydroxylsäure ist in kaltem Chloroform und Eisessig leicht löslich, reichlich löslich in Methyl-, Äthylalkohol und Benzol, mäßig löslich in abgekühltem Aceton, weniger in Äther und schlecht in Ligroin.

Kaltes, verdünntes Ätzalkali verseift das Benzoylderivat langsam, denn wenn man 0.6 g desselben in 10 ccm einer fünfprozentigen Kalilauge suspendiert und bei gewöhnlicher Temperatur rühren läßt, so löst sie sich ganz allmählich auf. Übersättigt man nun die Flüssigkeit mit Salzsäure, treibt die Benzoesäure mit Wasserdämpfen ab und konzentriert die Lösung, so krystallisiert beim Erkalten Hydroxylsäure aus. Sie wird auf Ton gestrichen, der Rückstand mit etwas Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert. Dann ist sie rein. Ausbeute 0.4 g. Dieses Verhalten erklärt die Tatsache, warum beim Aufbau des Präparates ein so großer Überschuß von Benzoylchlorid angewandt werden muß.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydroxylsäure.

2 g feinst gepulverte Hydroxylsäure — mehr auf einmal zu verarbeiten, ist unvorteilhaft — wurden mit 2.8 g Phosphorpenta-

chlorid und 8 ccm frisch destillierten Phosphoroxychlorids im Kölbchen mit eingeschliffenem Steigrohr zum lebhaften Sieden erhitzt. Dabei entweichen Ströme von Salzsäure. Die Gasentwicklung dauert etwa eine Viertelstunde. Dann fällt zuweilen ein gelber Körper aus; doch kocht man unbekümmert darum weiter, bis eine klare, dunkelbraune Lösung entstanden ist. Das dauert noch etwa eine Stunde. Dann destilliert man bei Wasserbad-Temperatur 6 ccm Phosphoroxychlorid ab und mischt den Rückstand mit 25 ccm Chloroform. Nach mehrstündigem Stehenlassen im Eisschrank hatten sich 1.5 g der Chlorbase als schwach braun gefärbtes, krystallinisches Pulver abgesetzt. Schmelzpunkt des sehr unreinen Rohproduktes 135°. Das Filtrat schüttelt man, zur Zerstörung des noch vorhandenen Phosphoroxychlorids, eine halbe Stunde lang mit Wasser durch und extrahiert dann die Lösung mit Chloroform. Man erhält so noch weitere 0.3 g des Chlorids. Im wäßrigen Rückstand befindet sich eine geringe Menge des Chlorhydrates der Chlorbase, dessen Aufarbeitung sich indessen nicht verlohnt. Krystallisiert man das gesamte Rohprodukt einmal aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle um, so steigt der Schmelzpunkt auf 165°. Das Hydroxylsäurechlorid ist gegen siedenden Alkohol ganz beständig. Es wurde für die Analyse zweimal aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin und zweimal aus Chloroform und Ligroin umkrystallisiert. Das reine 6-Methyl-[2.3-triazo-7.0″-pyridazin]-4-chlorid bildet lange, seideglänzende Nädelchen mit einem Stich ins Gelbliche. Sie schmelzen bei 185° zu einer roten Flüssigkeit. Es ist in kaltem Chloroform und in Eisessig leicht, weniger gut in kaltem Benzol, in Alkohol und Aceton löslich und kann wie oben oder aus siedendem Essigester, wenig Aceton oder kochendem Alkohol, aus letzteren Solvenzien indessen mit nicht unbeträchtlichen Verlusten, umkrystallisiert werden.

0.1157 g Sbst.: 0.1815 g CO_2, 0.0277 g H_2O.

$C_6H_5N_4Cl$. Ber. C 42.74, H 2.90.
Gef. » 42.78, » 2.67.

6-Methyl-[2.3-triazo-7.0″-pyridazin]-4-jodid.

1 g Hydroxylsäure, 0.5 g roter Phosphor und 6 ccm konzentrierte Jodwasserstoffsäure wurden im Rückflußkölbchen 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann verdünnt man die Reaktionsflüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser und filtriert heiß. Beim Erkalten scheiden sich lange, hellgelbe, glänzende Nadeln aus, die man nach 24 Stunden abnutscht. Sie sind das zersetzliche, bei 196—197° schmelzende Jodhydrat der Jodbase. Um letztere in Freiheit zu setzen, löst man das Salz in Wasser und fügt Ammoniak hinzu. Sie scheidet

sich dann sofort in großen, farblosen Nadeln ab, die man für die Analyse noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 211—212°; von 208° an wird sie braun.

6-Methyl-[2.3-triazo-7.0″-pyrimidin]-4-jodid löst sich leicht in kaltem Aceton und Eisessig, schwieriger unter gleichen Umständen in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Chloroform, vorzüglich dagegen, wenn man sie zum Kochen erhitzt, sehr schlecht in Äther und Ligroin.

0.1413 g Sbst.: 0.1437 g CO_2, 0.0265 g H_2O.

$C_6H_5N_4J$. Ber. C 27.69, H 2.00.
Gef. » 27.74, » 2.09.

6-Methyl-[2.3-triazo-7.0″-pyrimidin]-4-sulfhydrylsäure.

Die Sulfhydrylsäure gewinnt man, wenn man 1.2 g des Chlorids mit wenig Wasser übergießt und nun tropfenweise so viel einer frisch bereiteten Lösung von Kaliumsulfhydrat hinzugibt, bis das Ganze, einen geringen Rest ausgenommen, in Lösung gegangen ist. Nun saugt man ab und übersättigt das Filtrat in der Kälte mit schwefliger Säure. Nach längerem Stehen scheidet sich dann die Sulfhydrylsäure in Form langer, gelber Nadeln aus. Das abgenutschte Präparat wird zur Reinigung in kalter, verdünnter Sodalösung aufgenommen und daraus wiederum durch schweflige Säure gefällt, dann gewaschen und im evakuierten Exsiccator getrocknet. Die Substanz ist sehr oxydabel; denn kocht man ihre wäßrige Lösung nur kurze Zeit unter Luftzutritt, so fallen anstatt des reinen Körpers beim Erkalten schmutzig braune, amorphe Flocken aus.

6-Methyl-[2.3-triazo-7.0″-pyridazin]-4-sulfhydrylsäure beginnt im Schmelzpunktsröhrchen bei etwa 150° stark zusammenzusintern, ist indessen bei 280° noch nicht geschmolzen. Erwärmt man sie mit wenig konzentrierter Natronlauge, so scheidet sich das Alkalisalz beim Wiedererkalten in feinen, gelblichen Nädelchen aus. Die Säure löst sich leicht in kaltem Alkohol und Eisessig, ferner, wenn auch weniger gut, in siedendem Äther, Benzol und Chloroform.

0.0828 g Sbst.: 0.0996 g CO_2, 0.0265 g H_2O.

$C_6H_6N_4S + 3H_2O$. Ber. C 32.7, H 5.3.
Gef. » 32 8, » 5.1.

0.1044 g Sulfhydrylsäure, die zwei Tage im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet worden war, gelöst in 8 ccm kaltem Alkohol, verbrauchen zur Neutralisation 9.02 ccm einer Kalilauge, die 0.00304 g Kaliumhydroxyd im Kubikzentimeter enthielt. Indicator: Phenolphthalein; Umschlag scharf. Demnach verbraucht: 0.0190 g K, ber. 0.0180 g K, d. h.

$C_6H_6N_4S + 3H_2O$. Ber. K 15.11. Gef. K 15.38.

Die völlig neutrale wässrige Lösung des [illegible]-Kalkes gibt mit der wässrigen Lösung von [illegible] einen gelblichen, flockig-amorphen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid einen weißen, fein krystallinischen, mit Kobalt- und Mangansalzen rote und gelbe, mit Kupfersalzen grüne, amorphe Fällungen und mit Eisenchlorid ein gelbliches Salz, das sich in heißem Wasser auflöst, während die anderen Niederschläge unlöslich zu sein scheinen.

Reduktion des 6-Methyl-[2,4-triazino-7,0'-pyrimidin]-4-oxyds

15 g des Oxids werden in 150 ccm Wasser gelöst und mit 15 g Eisenpulver 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Eisen kann das Zink ersetzen und dampft die vereinigten Filtrate in einem Chlorrind-haltig-weißen lassen, so, dass man das Rest mit konzentriertem Ammoniak auf und dampft die klarere Flüssigkeit wieder ein. Der fein gepulverte Rückstand wird dreimal mit Methanol extrahiert. Verjagt man das Lösungsmittel, so entscheidet eine amorphe, ölige Masse, die man zur Reinigung in das Filtrat überführt, man nimmt sie in gesättigtem Ammoniak auf, fügt eine wässrige Lösung von 1 g Pikrolsäure hinzu und fällt dann durch Äther-Zusatz das pikrinsaure Salz der chlorfreien Base. Es wird mit wässrigem Äther gut ausgewaschen und für die Analyse nochmals aus einem Aceton-Essigester-Gemisch umkrystallisiert. **Ausbeute 0.5 g.**

Das [illegible] 6-Methyl-[2,4-triazino-7,0'-pyrimidin] bildet gelbe Nadeln, die bei 195—196° schmelzen. Es ist sehr leicht in heißem Eisessig, gut in siedendem Äthylalkohol und kann aus Methylacetat, Essigester und viel Benzol umkrystallisiert werden.

0.0929 g Sbst.: 0.1341 g CO_2, 0.0216 g H_2O.

$C_6H_7N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 39.52. H 2.47.

Gef. » 39.57, » 2.6.

Zur Darstellung der freien Base löst man das Pikrat in warmem Wasser auf, fügt überschüssige, verdünnte Salzsäure zu, dann [illegible] erwärmt, entzieht die ausgeschiedene Pikrinsäure durch [illegible] Pikrat bis zur Farblosigkeit mit Äther und dampft dann die [illegible] Lösung auf dem Wasserbade ab. Es hinterbleibt eine [illegible], dicke erstarrende Masse. Sie wird in Wasser aufgenommen, die Base durch Jodkali in Freiheit gesetzt und da sie in Wasser verdünnt [illegible] ist, der Flüssigkeit durch 4-maliges Ausschütteln mit Chloroform entzogen. Das Extrakt trocknet man und verjagt das Lösungsmittel, erwärmt den Rückstand auf 70° und reinigt endlich das Präparat durch Umkrystallisieren aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch. Man er-

[illegible] auf diese Weise in [illegible]

[illegible]

Ber. C [illegible], H [illegible]

Gef. » [illegible], » [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] g Subst.: [illegible] g CO_2, [illegible] g H_2O.

Ber. C [illegible], H [illegible]

Gef. » [illegible], » [illegible]

[illegible]

[illegible]

Ber. C [illegible], H [illegible], N [illegible]

Gef. » [illegible], » [illegible], » [illegible]

[illegible]

[illegible]

Nadeln, die sich durch alle ihre Eigenschaften als unveränderte Hydroxylsäure zu erkennen geben. Zur Sicherheit wurde die Substanz titriert in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator.

0.0885 g Sbst. verbrauchen 11.16 ccm Kalilauge (1 ccm = 0.00304 g KOH).

$C_6H_5N_4OK$. Ber. K 20.63. Gef. K 21.12.

Alkalischmelze.

1 g Hydroxylsäure wurden in 10 g auf 280° erhitztes Ätznatron eingetragen und die Schmelze 5 Minuten auf gleicher Temperatur erhalten. Man löst sie in Wasser, filtriert die Lauge von geringen Mengen brauner Flocken ab und leitet Kohlendioxyd bis zur Sättigung ein. Da nichts ausfällt, neutralisiert man die Lösung genau mit Salzsäure, wobei sich ein starker Geruch nach Blausäure bemerkbar macht. Extraktionsversuche ergaben negative Resultate; überhaupt mißlang die Isolierung weiterer Zersetzungsprodukte, so daß die »Hydroxylsäure« durch diese Behandlung völlig zerstört zu sein scheint.

---

313. Heinrich Biltz und Otto Behrens: Einwirkung von unterchloriger Säure und von Natriumhypochlorit auf Hydantoine und Acetylen-diureine.

(Eingegangen am 17. Juni 1910.)

Wasserstoff, der an Stickstoff steht, kann, wie in zahlreichen Fällen nachgewiesen worden ist, durch Halogen ersetzt werden. Diese Reaktion erfolgt besonders leicht bei der Einwirkung von Hypochloriten oder freier, unterchloriger Säure. Neuerdings hat O. Stark[1]) gezeigt, daß auch am Kohlenstoff haftender Wasserstoff glatt mit unterbromiger Säure reagiert und durch Brom ersetzt werden kann; vielleicht beruht die Jodierung von Acetylen[2]) und anderen Stoffen auf der gleichen Reaktion.

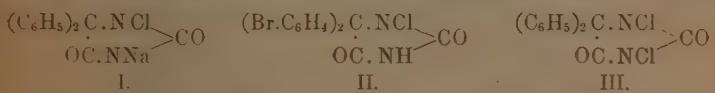
---

[1]) O. Stark, diese Berichte **43**, 670 [1910].

[2]) H. Biltz und E. Küppers, diese Berichte **37**, 4412 [1904]. Die bei der damaligen Untersuchung meines Wissens zum ersten Male verwandte Methode, mit Alkalimetallhydroxyd und Jod zu jodieren, ist in der Folgezeit öfters mit Erfolg benutzt worden. So von Lassar-Cohn und F. Schultze (diese Berichte **38**, 3298 [1905]) für Salicylsäure; von J. W. Lawrie (Amer. Chem. Journ. **36**, 495 [1906]) für 1.2-Dibrom-1-jodäthylen; von C. Neuberg (Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1915) für Tryptophan; von H. Pauly und K. Gundermann (diese Berichte **41**, 3999 [1908]) für Indol, Glyoxalin usw.

Stoffe, die am Stickstoff halogenisiert sind, wurden bisher in großer Zahl aus primären und sekundären offenen Aminen hergestellt, z. B. Äthylchloramin, $C_2H_5.NH.Cl$, Äthyldichloramin, $C_2H_5.NCl_2$, Amyläthylchloramin, $(C_5H_{11})(C_2H_5)N.Cl$; ferner aus Säureamiden, z. B. Acetylmonobromamid, $CH_3.CO.NHBr$, Acetyldibromamid, $CH_3.CO.NBr_2$, Acetchloranilid, $CH_3.CO.NCl.C_6H_5$, Dichlorharnstoff, $ClNH.CO.NHCl$; nur in wenigen Fällen sind cyclische, sekundäre Amine untersucht worden, z. B. *N*-Chlorpiperidin, und cyclische Imide zweibasischer Säuren, z. B. Succinimidchlorid. Schließlich sind einige Imidchloride bekannt, deren Stickstoff doppelt an Kohlenstoff gebunden ist, z. B. Chlorimidokohlensäureester, Chlorimidochinon.

Im Folgenden wird gezeigt, daß Hydantoine und Acetylen-diureine durch Hypochlorite oder unterchlorige Säure am Stickstoff chloriert werden können. Die Wirkung beider Mittel ist verschieden. Unter dem Einflusse von Hypochlorit wurde nur das eine der vorhandenen Imidwasserstoffatome durch Chlor ersetzt und ein zweites, demselben Harnstoffreste angehöriges durch Natrium, so daß Natriumsalze der entsprechenden *N*-monochlorierten Stoffe entstanden (z. B. I);



I. II. III.

wurde die wäßrige Lösung solcher Natriumsalze angesäuert, so fielen die Monochloride (z. B. II) aus. Wurde aber die wäßrige, überschüssiges Hypochlorit enthaltende Lösung angesäuert, so ersetzte die dabei frei werdende unterchlorige Säure sämtlichen Imidwasserstoff durch Chlor (z. B. III).

Die so erhaltenen *N*-Chloride konnten meist aus Chloroform oder Benzol bequem umkrystallisiert werden; nur mußte bei einigen vermieden werden, die Lösung längere Zeit zu kochen oder auch nur stärker zu erwärmen. Hydroxylhaltige Lösungsmittel leiteten Zersetzung ein; beim Kochen der alkoholischen Lösungen wurde alles Chlor durch Wasserstoff ersetzt: das Chlor entwich als solches, während Alkohol zu Aldehyd oxydiert wurde:

$$2\ >N.Cl + CH_3.CH_2.OH = 2\ >NH + CH_3.CHO + Cl_2.$$

Im festen Zustande konnten die *N*-Chloride, ohne Zersetzung zu erfahren, beliebig aufbewahrt werden. Auch gegen kaltes Wasser zeigten sie sich beständig. Dagegen setzten sie sich mit wäßriger Kaliumjodidlösung um, wobei Chlor durch Wasserstoff ersetzt, und für jedes Chlor zwei Atome Jod frei gemacht wurden. Dies Verhalten gegen Wasser und Kaliumjodidlösung erklärt sich jedenfalls so, daß

Wasser aus dem *N*-Chloride etwas unterchlorige Säure frei macht[1]); die Reaktion ist umkehrbar:

$$>NH + HOCl \rightleftharpoons >NCl + H_2O.$$

Die Gleichgewichtslage liegt stark nach rechts, da die Hydrolyse durch den chlorierenden Einfluß der unterchlorigen Säure bald zum Stehen gebracht wird. Wird die unterchlorige Säure aber durch Kaliumjodid entfernt, so geht ihre Bildung aus dem *N*-Chloride weiter, bis das *N*-Chlorid vollkommen von Chlor befreit ist.

$$>NCl + H_2O = >NH + HOCl,$$
$$HOCl + 2HJ = HCl + H_2O + J_2.$$

Alle im Verlaufe dieser Arbeit neu hergestellten *N*-Chloride waren farblos und geruchlos. Letzteres scheint mit der Nachbarschaft stark negativer Substituenten zusammenzuhängen. Soweit die in der Literatur vorhandenen Angaben ein Urteil gestatten, besitzen sämtliche am Stickstoff halogenisierten Acylamine keinen wesentlichen Geruch; auch die *N*-Halogen-chinonimine riechen, wohl unter dem Einflusse der Doppelbindungen, nur chinonähnlich. Sämtliche *N*-Halogen-alkylamine dagegen, auch die cyclischen, wirken außerordentlich reizend auf die Nase. Abweichend verhalten sich nur die Chlorimidokohlensäureester, von denen ein eigentümlicher, reizender Geruch angeführt ist.

Zu den in dieser Arbeit beschriebenen *N*-Chlorhydantoinen gehört nach seinem ganzen Verhalten das Dichlorhydantoin, das Harries und Weiß[2]) aus Hydantoin beim Einleiten von Chlor in seine wäßrige Lösung erhielten. Es ist als 1.3-Dichlorhydantoin aufzufassen, worauf schon Siemonsen[3]) aufmerksam machte.

Über Hydantoin-*N*-chloride.

5.5-Diphenyl-1.3-dichlor-hydantoin, $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C.NCl\\ OC.NCl\end{matrix}>CO.$

5 g 5.5-Diphenylhydantoin wurden mit 100 ccm *n*-Natriumhypochloritlösung[4]) verrieben, wobei die Hauptmenge sich löste. Der Rest wurde durch Zugabe von etwas Wasser in Lösung gebracht. Beim Einleiten von Kohlendioxyd fiel in Flocken reichlich eine weiße Fällung aus. Sie wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Jetzt ließ sie sich gut

[1]) Th. Seliwanow, diese Berichte **25**, 3617 [1892].

[2]) C. Harries und M. Weiß, Ann. d. Chem. **327**, 380 [1903].

[3]) L. Siemonsen, Ann. d. Chem. **333**, 104 [1904].

[4]) Die Natriumhypochloritlösung wurde nach der vortrefflichen Vorschrift von F. Raschig (diese Berichte **40**, 4586 [1907]) dargestellt. Die Lösung war etwa normal und enthielt ein wenig freies Alkali.

aus Chloroform krystallisieren, wobei schön ausgebildete, sechsseitige Prismen kamen. Die Ausbeute war fast quantitativ. Auch aus Benzol ließ sich der Stoff gut krystallisieren, schied sich dabei aber mit $^1/_2$ Mol. Benzol aus. Diese Krystalle wurden zunächst analysiert.

0.1703 g Sbst.: 0.3744 g CO_2, 0.0578 g H_2O. — 0.1991 g Sbst.: 13.9 ccm N (19°, 756.5 mm). — 0.1422 g Sbst.: 0.1136 g AgCl.

$C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2 + {}^1/_2C_6H_6$. Ber. C 60.0, H 3.6, N 7.8, Cl 19.7.
Gef. » 60.0, » 3.8, » 8.0, » 19.8.

Beim Erhitzen von 0.1992 g Substanz im Toluolbade auf etwa 108° bis zur Gewichtskonstanz entwichen 0.0223 g Benzol, d. h. 11.2 %; ber. 10.9 %.

Zur titrimetrischen Bestimmung des Chlors wurden 0.2590 g krystallbenzolfreie Substanz in Benzol gelöst; die Lösung wurde mit 300 ccm verdünnter Kaliumjodidlösung geschüttelt, und das Gemisch nach Zugabe von etwa 5 g Natriumhydrocarbonat mit $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung titriert. Verbraucht wurden 32.0 ccm.

Ber. Cl 22.1. Gef. Cl 21.9.

5.5-Diphenyl-1.3-dichlor-hydantoin schmolz bei 164° unter Zersetzung. Es löste sich leicht in Alkohol, Äthylacetat, Eisessig, Chloroform, Aceton und Benzol (Löslichkeit etwa 10), wenig in Ligroin und Äther. Beim Aufkochen mit konzentrierter, wäßriger Natriumhydroxydlösung zersetzte es sich, wobei Benzophenon-Geruch auftrat. In verdünnter Natronlauge löste es sich und zwar, wie spätere Versuche zeigten, als 5.5-Diphenyl-1-chlorhydantoin-3-natrium; beim Ansäuern der Lösung bildete es sich zum größeren Teile zurück und fiel, allerdings verunreinigt, wieder aus.

Diphenyldichlorhydantoin wurde beim Kochen seiner alkoholischen Lösung vollkommen zu Diphenylhydantoin reduziert; Schmp. 264°. Dabei entwich Aldehyd und freies Chlor, die beide am Geruche und auch sonst zu erkennen waren.

Methylierung. Eine Lösung von 1 g 5.5-Diphenyl-1.3-dichlorhydantoin in verdünnter Natronlauge wurde unter Umschütteln nach und nach mit 4 g Methylsulfat versetzt. Langsam kamen weiße Flocken, im ganzen 0.7 g (ber. 0.87 g). Nach Krystallisation aus Alkohol erwies sich der Stoff als 5.5-Diphenyl-1.3-dimethyl-hydantoin, Schmp. 197°; ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit einem Präparat dieses Stoffes [1]).

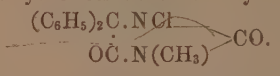
Der Verlauf der Umsetzung ist der, daß zunächst eine Lösung von 5.5-Diphenyl-1-chlor-hydantoin-3-natrium entsteht. In ihm wird in bekannter Weise das Natrium durch Methyl und außerdem das Chlor durch Methyl ersetzt.

---

[1]) H. Biltz, diese Berichte **41**, 170, 1379 [1908].

Es sei darauf hingewiesen, daß bei der in gleicher Weise durchgeführten Methylierung von Diphenylglyoxalon nur der an Stelle 3 stehende Wasserstoff durch Methyl ersetzt wird. Durch neue Versuche wurde diese früher[1]) schon gefundene Tatsache bestätigt.

5.5-Diphenyl-1-chlor-3-methyl-hydantoin,



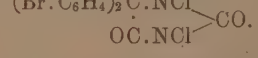
Beim Verreiben von 2 g 5.5-Diphenyl-3-methylhydantoin[1]) mit 40 ccm Natriumhypochloritlösung entstand ein dicker Brei amorpher Flocken. Zuletzt wurde ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei als Produkt einer geringfügigen Zersetzung sich etwas Benzophenon bildete. Dann wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Wasserdampf-Trockenschranke getrocknet (1.8 g). Zur Krystallisation wurde das Rohprodukt in 20 g Chloroform gelöst und das Filtrat stark eingeengt; so wurden 1.7 g schief abgeschnittene Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 186° (Zers.) und blieb bei mehrmaliger Krystallisation konstant. Trotzdem war dem Präparate, wie die Analyse zeigte, noch ein wenig vom Ausgangsmateriale beigemengt.

0.1053 g Sbst.: 0.2526 g CO_2, 0.0461 g H_2O. — 0.0694 g Sbst.: 5.8 ccm N (21°, 748 mm). — 0.1580 g Sbst.: 0.0734 g AgCl.

$C_{16}H_{13}O_2N_2Cl$. Ber. C 63.9, H 4.4, N 9.3, Cl 11.8.
Gef. » 65.4, » 4.9, » 9.3, » 11.5.

Diphenyl-methyl-chlor-hydantoin löste sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, wenig in Äther und Petroläther.

5.5-Bis-bromphenyl-1.3-dichlor-hydantoin,



Beim Verreiben von 2 g 5.5-Bis-*p*-bromphenylhydantoin mit 40 ccm Natriumhypochloritlösung bildete sich eine amorphe, schmierige Masse, die sich nach Zugabe von 300 ccm Wasser auf dem Wasserbade löste. Beim Einleiten von Kohlendioxyd fiel das Umsetzungsprodukt in amorphen Flocken aus; es wurde im Exsiccator getrocknet und aus Benzol krystallisiert; es kamen schön ausgebildete Tafeln von rhombischem Umrisse. Schmp. 241° (Zers.), einige Grade vorher Sintern. Ausbeute 2.2 g.

0.1345 g Sbst.: 0.1835 g CO_2, 0.0230 g H_2O. — 0.1816 g Sbst.: 9.4 ccm N (20°, 753 mm). — 0.1467 g Sbst.: 0.2034 g AgCl + AgBr und nach dem Erhitzen im Chlorstrome 0.1760 g AgCl.

[1]) H. Biltz, diese Berichte **41**, 1386 [1908].

$C_{15}H_8O_2N_2Cl_2Br_2$. Ber. C 37.6, H 1.7, N 5.9, Cl 14.8, Br 33.4.
Gef. » 37.2, » 1.9, » 5.8, » 14.8, » 33.5.

Eine in der oben beschriebenen Weise ausgeführte titrimetrische Chlorbestimmung ergab: 0.1466 g Sbst.: 12.1 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung. Gef. Cl 14.6. Dabei schied sich Bisbromphenylhydantoin aus. (Schmp. 310°).

Bei halbstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Bisbromphenyl-dichlorhydantoin ging die gleiche Reduktion vor sich; dabei entwich Chlor und Aldehyd.

Bisbromphenyl dichlorhydantoin war leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigsäureäthylester, Aceton, Benzol, Chloroform, schwer in Äther und Ligroin.

Methylierung: Eine Lösung von 1 g Bisbromphenyl-dichlorhydantoin in einem Gemische von 20 ccm Alkohol und wenig Natronlauge wurde mit 80 ccm Wasser verdünnt und unter häufigem Schütteln nach und nach mit 9 ccm Methylsulfat versetzt. Durch gelegentliches Zufügen von Natronlauge wurde die Reaktion stets alkalisch erhalten. Dabei schied sich sehr langsam ein amorpher Stoff ab, der chlorfrei war und nach Krystallisation aus Alkohol bei 199° schmolz und sich durch Krystallform und Mischschmelzpunkt als das gleich zu beschreibende 5.5-Bis-bromphenyl-1.3-dimethyl-hydantoin erwies. Ausbeute 0.4 g.

5.5-Bis-bromphenyl-1.3-dimethyl-hydantoin.

Eine Lösung von 1 g 5.5-Bisbromphenylhydantoin in 5 ccm Alkohol und wenig Natronlauge wurde mit 25 ccm Wasser verdünnt und unter häufigem Schütteln und gelegentlichem Nachgeben von Natronlauge nach und nach mit 7 g Methylsulfat versetzt. Nach 2 Stunden war reichlich ein weißer, flockiger Niederschlag ausgefallen, der nach Krystallisation aus Alkohol bei 199° schmolz und schöne, glänzende Tafeln von rhombischem Umrisse bildete. Ausbeute 1 g.

0.1298 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 751 mm).
$C_{17}H_{14}O_2N_2Br_2$. Ber. N 6.4. Gef. N 6.5.

Interessant ist, daß hierbei beide Imidwasserstoffatome durch Methyl ersetzt werden, während beim Diphenylhydantoin nur das in Stellung 3 stehende methyliert wird. Offenbar sind die Bromphenyle imstande, das benachbarte Imidwasserstoffatom reaktionsfähig zu machen, ebenso wie es ein Carbonyl vermag, während zwei Phenyle dazu nicht imstande sind[1]).

Derselbe Stoff entstand bei sechsstündigem Erhitzen von 2 g Dibrombenzil, 1 g symmetrischem Dimethyl-harnstoff und 30 g Eisessig im Rohre auf 210°. Als die mit Wasser erhaltene Fällung aus Alkohol krystallisiert wurde, war als Beimengung etwas Dibrombenzil zu erkennen. Dies konnte durch mehrstündiges Stehenlassen

[1]) Vergl. H. Biltz, diese Berichte **41**, 1386 Anm. 2 [1908].

des Krystallgemisches mit alkoholischer Natriumhydroxydlösung in Dibrombenzilsäure übergeführt und dadurch gelöst werden. Nach Zugabe von wenig Wasser wurde filtriert und das Produkt nochmals aus Alkohol krystallisiert. Jetzt war es rein.

Bis-bromphenyl-dimethylhydantoin löste sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther und Ligroin. In Natronlauge löste es sich nicht. Ein aus Dibrombenzil gewonnenes Präparat gab bei der Analyse:

0.1660 g Sbst: 0.2844 g CO_2, 0.0485 g H_2O. — 0.1390 g Sbst.: 7.7 ccm N (20°, 770 mm).

$C_{17}H_{14}O_2N_2Br_2$. Ber. C 46.6, H 3.2, N 6.4.
Gef. » 46.7, » 3.3, » 6.4.

Schließlich entstand derselbe Stoff beim Schmelzen von Bis-bromphenyl-dimethyl-glyoxalonglykol.

4.5-Bis-bromphenyl-1.3-dimethyl-glyoxalon-4.5-glykol,

$$\begin{matrix} Br.C_6H_4.C(OH).N(CH_3) \\ Br.C_6H_4.C(OH).N(CH_3) \end{matrix} > CO.$$

Eine Lösung von 2 g Dibrombenzil und 0.8 g symmetrischem Dimethylharnstoff in einer aus 1 g Natrium und 50 ccm absolutem Alkohol bereiteten Auflösung wurde 2 Stunden gekocht[1]). Dann wurde mit Wasser stark verdünnt und durch Einleiten von Kohlendioxyd ausgefällt. Ausbeute 1.5 g. Aus Alkohol kamen schöne Täfelchen von rhombischem Umriß. Schmp. 212°.

0.1326 g Sbst.: 7.2 ccm N (16°, 761 mm).

$C_{17}H_{16}O_3N_2Br_2$. Ber. N 6.2. Gef. N 6.3.

Das Glykol löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, Chloroform, Aceton, weniger in Benzol, Äther und Ligroin. Auch in verdünnter Natronlauge löst es sich leicht[2]).

Zur Überführung in Bisbromphenyl-dimethylhydantoin wurden 0.2 g im Probierglase bis zum Schmelzen erhitzt, wobei Wasser-Abspaltung bemerkt wurde. Der Rückstand gab nach Krystallisation aus Alkohol 0.15 g des Hydantoins, das durch Krystallform, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt leicht identifiziert wurde.

5.5-Bis-bromphenyl-3-methyl-glyoxalon,

$$\begin{matrix} (Br.C_6H_4)_2C.NH \\ OC.N(CH_3) \end{matrix} > CO.$$

Eine Lösung von 0.5 g Natrium in 30 g Alkohol wurde nach Zugabe von 1 g Dibrombenzil und 0.5 g Methylharnstoff drei Stun-

[1]) H. Biltz, diese Berichte **41**, 1392 [1908].
[2]) H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 167 [1909].

den unter Rückfluß gekocht. Mit Wasser fiel das Umsetzungsprodukt fein krystallinisch aus und konnte aus Alkohol umkrystallisiert werden; es kamen Täfelchen von rhombischem Umriß oder Prismen. Aus der vom Rohprodukte abfiltrierten Flüssigkeit konnte mit Salzsäure etwas Dibrombenzilsäure gefällt werden.

0.1543 g Sbst.: 0.2576 g CO_2, 0.0422 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_2N_2Br_2$. Ber. C 45.3, H 2.8.
Gef. » 45.5, » 3.1.

Das Bisbromphenyl-3-methylhydantoin löste sich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, weniger in Benzol und kaum in Äther und Ligroin. In wäßriger Natronlauge löste es sich nicht. Es schmolz bei 267°.

5.5-Bis-bromphenyl-1-chlor-hydantoin,

$$(Br.C_6H_4)_2C.NCl\begin{matrix}\diagup\\ \\ \diagdown\end{matrix}CO.$$
$$OC.NH$$

Bei der Beschreibung des Bisbromphenyl-1.3-dichlorhydantoins ist angegeben worden, daß beim Verreiben von Bisbromphenylhydantoin mit *n*-Natriumhypochloritlösung zunächst eine weiße, schmierige Masse entsteht. Nach den im folgenden Abschnitte niedergelegten Erfahrungen liegt zweifellos das in Wasser schwer lösliche Bisbromphenyl-1-chlorhydantoin-3-natrium vor; von seiner Reindarstellung wurde abgesehen. Dagegen wurde es durch Abgießen der Hypochloritlauge, Nachspülen mit wenig Wasser, Lösen in einer reichlichen Menge Wasser und Fällen durch Kohlendioxyd in Bisbromphenyl-1-chlorhydantoin übergeführt. Das Natrium hat in der Natriumverbindung seinen Platz wahrscheinlich an Stelle 3, wie das sonst für Hydantoinnatriumverbindungen festgestellt[1]) wurde, woraus sich für das Chlor die Stellung in 1 ergibt. Die Stoffolge wäre also folgendermaßen zu formulieren:

$$(Br.C_6H_4)_2C—NH\begin{matrix}\diagup\\ \\ \diagdown\end{matrix}CO \longrightarrow (Br.C_6H_4)_2C.NCl\begin{matrix}\diagup\\ \\ \diagdown\end{matrix}CO$$
$$CO.NH \qquad\qquad OC.NNa$$
$$\longrightarrow (Br.C_6H_4)_2C.NCl\begin{matrix}\diagup\\ \\ \diagdown\end{matrix}CO.$$
$$OC.NH$$

2 g Bisbromphenylhydantoin wurden mit 40 ccm Natriumhypochloritlösung verrieben; nach ½ Stunde wurde die Lauge abgegossen, die zurückbleibende schmierige Masse mit wenig Wasser nachgespült und dann in 300 ccm Wasser gelöst. Aus dieser Lösung fielen beim Sättigen mit Kohlendioxyd weiße Flocken, die nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator aus Chloroform krystallisiert wurden; es kamen derbe Rhomboeder, Schmp. 203° (Zers.). Ausbeute 1—1.4 g.

---

[1]) H. Biltz, diese Berichte **41**, 1381 [1908].

0.1638 g Sbst.: 0.2417 g CO_2, 0.0305 g H_2O.

$C_{15}H_9O_2N_2ClBr_2$. Ber. C 40.5, H 2.0.
Gef. » 40.2, » 2.1.

Zur Bestimmung des Chlors wurde eine Essigesterlösung von 0.1130 g Sbst. nach Zugabe von verdünnter Kaliumjodidlösung und festem Natriumhydrocarbonat mit $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung titriert. Verbraucht wurden 4.9 ccm, entsprechend 7.7% Cl, ber. 8.0% Cl.

Bisbromphenyl-1-chlorhydantoin löste sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Äther und Ligroin. Beim Kochen der alkoholischen Lösung ging es leicht und glatt in Bisbromphenylhydantoin über. In warmer, verdünnter Natronlauge löste es sich schwer und zwar entsprechend der Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes; beim Erwärmen mit konzentrierter Natronlauge trat Zersetzung ein, wobei ein schwacher, an Benzophenon erinnernder Geruch zu bemerken war.

Über die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Diphenylthiohydantoin.

Beim Verreiben von 1 g Diphenylthiohydantoin mit 20 ccm Natriumhypochloritlösung war deutlich Wärmeentwicklung wahrzunehmen. Nach $^1/_2$ Stunde wurde der Brei in 150 ccm Wasser und einigen Tropfen Natronlauge gelöst, und die Lösung mit Kohlendioxyd ausgefällt. Die Ausscheidung wurde getrocknet und aus Benzol krystallisiert; der krystallisierende Stoff war schwefelfrei und bestand aus Diphenyl-dichlor-hydantoin, das durch etwas Diphenylhydantoin und vielleicht auch Diphenylchlorhydantoin verunreinigt war. Zwei Chlorbestimmungen ergaben 16.7% und 16.5% Chlor, ber. für $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2 + {}^1/_2C_6H_6$ 19.7% Chlor. Durch Kochen mit Alkohol konnte der Stoff von Chlor befreit und in Diphenylhydantoin übergeführt werden. Der bei der Umsetzung abgespaltene Schwefel wurde durch das Hypochlorit völlig zu Schwefelsäure oxydiert, die bei einem Versuche im Filtrate quantitativ ermittelt wurde.

Diphenyl-thiohydantoin wird durch Hypochloritlösung also in erster Linie entschwefelt, worauf das dabei gebildete Diphenylhydantoin in der beschriebenen Weise chloriert wird.

Über *N*-Chloride des Diphenyl-acetylendiureins.

4.5-Diphenyl-1.3.7.9-tetrachlor-acetylendiurein[1]).

$$OC\begin{matrix}\diagup NCl.C(C_6H_5).NCl \\ \diagdown NCl.C(C_6H_5).NCl\end{matrix}\!\!>CO.$$

2 g Diphenyl-acetylendiurein wurden mit 40 ccm Natriumhypochloritlösung zu einem dicken Brei verrieben; nach etwa $^1/_2$ Stunde

[1]) Über die Bezifferung vergl. Ann. d. Chem. **368**, 243 [1909].

wurde er mit 300 ccm Wasser gelöst. Aus der filtrierten Lösung schied sich beim Sättigen mit Kohlendioxyd in quantitativer Ausbeute ein flockiger Stoff ab, der nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator aus Chloroform krystallisiert wurde. Zu dem Zweck wurden je 2.5 g Rohprodukt mit 25 g Chloroform auf etwa 30° erwärmt, wobei ein geringer Teil ungelöst blieb, und das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt. Langsam krystallisierten 2 g schief abgeschnittene, sechskantige Prismen. Schmp. 249° (Zers.).

0.1139 g Sbst.: 0.1863 g CO_2, 0.0235 g H_2O. — 0.1258 g Sbst.: 14.6 ccm N (23°, 770 mm). — 0.2142 g Sbst.: 0.2831 g AgCl.

$C_{16}H_{10}O_2N_4Cl_4$. Ber. C 44.4, H 2.3, N 13.0, Cl 32.8.
Gef. » 44.6, » 2.3, » 13.2, » 32.7.

Bei der Titration verbrauchten 0.2146 g Sbst. 39.6 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung, d. h. 32.7% Cl, ber. 32.8% Cl. Bei dieser Bestimmung schied sich Diphenyl-acetylendiurein aus.

Diphenyl-tetrachlor-acetylendiurein löste sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, schwerer in Eisessig und kaum in Äther und Petroläther. Beim Kochen mit Alkohol ging es quantitativ in Diphenyl-acetylendiurein über, wobei Aldehyd und Chlor entwichen.

4.5-Diphenyl-1-chlor-3-natrium-acetylendiurein,

$$OC\begin{cases} NCl.C(C_6H_5).NH \\ NNa.C(C_6H_5).NH \end{cases}CO.$$

Der eben genannte Stoff ist das erste Produkt der Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Diphenyl-acetylendiurein. Ihn rein darzustellen, war nicht ganz einfach und erforderte längere Versuche; doch wurde darauf Wert gelegt, weil seine Existenz für die Aufklärung der in dieser Arbeit studierten Verhältnisse wichtig erschien. Von speziellem Interesse ist die Substitution eines Imidwasserstoffs durch Natrium, die beim Diphenyl-acetylendiurein in Gegenwart von Wasser nicht erfolgt; auch zwei Phenyle reichen dazu nicht aus, wie daraus folgt, daß in dem 5.5-Diphenylhydantoin das zwischen $(C_6H_5)_2C$ und CO stehende Imidwasserstoffatom 1 in Gegenwart von Natronlauge nicht mit Methylsulfat reagiert. Methylierung ist, wie im Vorstehenden gezeigt wurde, erst möglich, wenn die Phenyle des Diphenylhydantoins durch Brom substituiert sind. In gleicher Weise wirkt beim Diphenyl-acetylendiurein der Eintritt eines Chlors an das andere Stickstoffatom desselben Harnstoff-Restes.

2 g Diphenyl-acetylendiurein wurden mit 40 ccm Natriumhypochloritlösung verrieben und nach $^1/_2$ Stunde durch Zugabe von 100 ccm Wasser von 70° in Lösung gebracht, wobei sich ein geringer Beginn von Zersetzung meist nicht vermeiden ließ. Aus dem Filtrate kry-

stallisierten beim Stehen im Vakuumex iccator langsam schöne, glänzende, oft zentimeterlange, rechtwinklig abgeschnittene Prismen. Sie wurden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute wechselte und betrug im Durchschnitt etwa 1 g.

Zur weiteren Reinigung wurde die Natriumverbindung in wenig Aceton gelöst und das Filtrat durch vorsichtigen Ätherzusatz im geschlossenen Erlenmeyer-Kolben zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle waren jetzt kleiner, glichen aber im übrigen den aus Wasser erhaltenen Krystallen.

0.1170 g Sbst.: 0.2338 g CO_2, 0.0366 g H_2O. — 0.1260 g Sbst.: 17.7 ccm N (20°, 750 mm). — 0.1561 g Sbst.: 0.0633 g AgCl — 0.1505 g Sbst. 0.0293 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{12}O_2N_4ClNa$. Ber. C 54.7, H 3.4, N 16.0, Cl 10.1, Na 6.6.
Gef. » 54.5, » 3.5, » 15.8, » 10.0, » 6.3.

Diphenyl-1-chlor-3-natrium-acetylendiurein löste sich sehr leicht in Aceton, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und kaum in den übrigen üblichen Lösungsmitteln. Eine wäßrige Lösung gab mit Kaliumjodid eine farblose, jodhaltige Fällung, die beim Erhitzen von etwa 200° ab Jod abgab.

Überführung in Diphenyl-tetrachlor-acetylendiurein: 1.5 g der Natriumverbindung wurden mit 30 ccm Natriumhypochloritlösung verrieben und durch Zugabe von 100 ccm Wasser gelöst. Beim Einleiten von Kohlendioxyd kam eine weiße Fällung, die im Vakuumexsiccator getrocknet und dann aus Chloroform krystallisiert wurde. Ausbeute 1 g. Sie erwies sich nach Löslichkeit, Krystallform Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit Diphenyltetrachlor-acetylendiurein.

4.5-Diphenyl-1-chlor-acetylendiurein,

$$OC\begin{matrix}\diagup NCl.C(C_6H_5).NH \diagdown \\ \diagdown NH.C(C_6H_5).NH \diagup\end{matrix}CO.$$

Eine unter Zusatz von wenig Natronlauge bereitete Lösung von 2 g Diphenyl-1-chlor-3-natrium-acetylendiurein in 200 ccm Wasser gab beim Sättigen mit Kohlendioxyd eine farblose, flockige Fällung. Diese wurde getrocknet und aus Aceton krystallisiert. Es wurden sechsseitige Prismen erhalten. Schmp. 218° (Zers.).

0.1355 g Sbst.: 0.2882 g CO_2, 0.0501 g H_2O. — 0.1179 g Sbst.: 17.2 ccm N (18°, 768 mm). — 0.1265 g Sbst.: 0.0555 g AgCl.

$C_{16}H_{13}O_2N_4Cl$. Ber. C 58.4, H 4.0, N 17.1, Cl 10.8.
Gef. » 58.0, » 4.1, » 17.0, » 10.8.

Diphenyl-monochlor-acetylendiurein löste sich leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigsäureäthylester, schwerer in Chloroform und Benzol und nicht in Äther und Ligroin. In verdünnter Natronlauge löste es sich leicht und konnte durch Ansäuern wieder ausgefällt werden. Durch Kochen seiner alkoholischen Lösung wurde es glatt zu Diphenyl-acetylendiurein reduziert.

Über die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Acetylendiurein und auf 4.5-Dimethyl-acetylendiurein.

Acetylendiurein ist gegen Natriumhypochlorit weniger beständig als sein Diphenylderivat. Es zersetzt sich langsam unter Stickstoff-Entwicklung; bei höherer Temperatur wird die Zersetzung lebhafter. Durch Messung des entweichenden Stickstoffs nach einer in der folgenden Arbeit näher beschriebenen Methode wurde die Umsetzung quantitativ verfolgt. Dabei wurden gefunden:

	Substanz g	Zeit Stdn.	Stickstoff ccm	Temperat.	Druck mm	N %
Unter Eiskühlung .	0.1415	24	4.8	21°	763	**3.9**
Bei Zimmertemperat.	0.1963	4	11.6	17°	760	**6.8**
Bei 95°	0.0553	2	9.9	15°	764	**20.9**
Bei 95°	0.0988	5	26.0	21°	764	**30.0**

Acetylendiurein enthält 38.5 % N. Bei den Versuchen mit Ausnahme des dritten wurde gewartet, bis die Gasentwicklung vollkommen beendet war. Zum Zurückhalten von Kohlendioxyd und Chlor war die Natriumhypochloritlösung mit etwas starker Natronlauge versetzt worden.

Diese Spaltung des Acetylendiureins wird nicht durch eine Reaktion der in Stellung 4 und 5 stehenden Wasserstoffatome mit den an den Stickstoff tretenden Chloratomen eingeleitet, denn 4.5-Dimethyl-acetylendiurein wird ebenfalls durch Natriumhypochlorit unter Stickstoff-Abgabe zersetzt. Es gab:

	Substanz	Zeit	Stickstoff	Temp.	Druck	N
Bei Zimmertemperatur	0.1548 g	24 Stdn.	6.4 ccm	20°	758 mm	**4.7 %.**

Dimethyl-acetylendiurein enthält 32.8 % Stickstoff.

Im Sinne meiner letzthin geäußerten Ansicht[1]) über die Affinität zwischen Kohlenstoff und Stickstoff beruht die größere Beständigkeit

[1]) H. Biltz, diese Berichte **43**, 1632 [1910].

des Diphenyl-acetylendiureins Natriumhypochlorit gegenüber auf einer Verstärkung der sauren Natur der in Stellung 4 und 5 stehenden Kohlenstoffatome durch die an ihnen haftenden Phenyle; dadurch wird die Bindung dieser Kohlenstoffatome zum Stickstoff gefestigt.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

314. Heinrich Biltz und Otto Behrens: Spaltung einiger cyclischer Iminostoffe mit Hypochlorit.

(Eingegangen am 17. Juni 1910.)

In der vorhergehenden Arbeit ist die Einwirkung von Hypochloriten und von unterchloriger Säure auf Hydantoine und Acetylendiureine behandelt worden, wobei eine Reihe wohl charakterisierter Stoffe erhalten wurde. Nunmehr soll über einige Versuche berichtet werden, bei denen die angewandten Stoffe durch Hypochlorit im wesentlichen zerstört wurden. Die Umsetzung wurde in einer mit freiem Natriumhydroxyd versetzten Natriumhypochloritlösung durchgeführt und der entweichende Stickstoff gemessen.

Folgende Versuchsanordnung wurde angewandt. Ein Probierglas von 15 ccm Inhalt mit einem nahe dem oberen, offenen Ende angebrachten, seitlichen, engen Gasableitungsrohre wurde mit einem rechtwinklig gebogenen, kurzen, einseitig geschlossenen Glasrohre von gleichem Durchmesser mittels eines Stückes Kautschukschlauch verschlossen. In den durch den wagerechten, geschlossenen Teil dieses Glasrohres gebildeten Warteraum kam die Substanz als Krystallstück oder Pastille. In das Probierglas selbst wurde ein Gemisch von 7 ccm *n*-Natriumhypochloritlösung und 3 ccm 60-proz. Kalilauge gegeben. Das seitliche Ansatzrohr wurde durch ein kurzes Stück Kautschukschlauch mit einer Gasbürette verbunden. Die Versuche wurden in einem Raume des Erdgeschosses von ziemlich konstanter Temperatur ausgeführt. Zur Prüfung der Versuchsanordnung wurde zunächst ein Versuch mit Harnstoff bei Zimmertemperatur gemacht.

Harnstoff[1]).

0.0841 g Sbst. gab in $^1/_2$ Stunde 34.4 ccm N (20°, 760 mm).

Ber. N 46.7. Gef. N 46.6.

---

[1]) Als Methylharnstoff und symmetrischer Dimethylharnstoff in der gleichen Weise untersucht wurden, zeigte sich ein unerwartetes Verhalten. Bei dem Methylharnstoff war zu erwarten, daß 1 Atom Stickstoff austräte: es entstand aber kaum halb so viel Gas, und dazu äußerst langsam. Unter

Allantoin.

Allantoin entwickelte beim Zusammentreffen mit Hypochloritlösung sofort lebhaft und reichlich Stickstoff; das Ende der Reaktion war sehr scharf. Seine Messung ergab, daß die Hälfte des Stickstoff-Gehalts austrat, jedenfalls die zwei Stickstoffatome der offenen Harnstoffkette; während der Hydantoinring, wie nach den Resultaten der vorstehenden Arbeit zu erwarten war, erhalten blieb. Das dabei entstehende Hydantoinderivat konnte trotz wiederholter Bemühungen nicht in reinem Zustande isoliert werden.

0.1679 g Sbst. gaben bei Eiskühlung in 24 Stunden 26.1 ccm N (20°, 758 mm).

Ber. 2 N 17.7. Gef. 17.7.

0.1323 g Allantoin gab bei Zimmertemperatur in 1 Stunde 21.4 ccm N (21°, 763 mm).

Ber. 2 N 17.7. Gef. 18.4.

3-Methyl-allantoin.

3-Methyl-allantoin verhielt sich ebenso wie Allantoin: zwei Atome Stickstoff traten aus.

0.1978 g krystallwasserhaltiges Methyl-allantoin gab bei Zimmertemperatur in 1 Stunde 26.0 ccm N (19°, 755 mm).

Ber. 2 N 14.7. Gef. 14.9.

1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoyl-harnstoff[1]).

Dieser Stoff wurde auf sein Verhalten gegen Hypochloritlösung untersucht, weil er sicher eine offene Harnstoffkette besitzt; wie zu erwarten war, wurde diese abgespalten und zersetzt.

0.0586 g Sbst. gab bei Zimmertemperatur in 12 Stunden 5.7 ccm N (16°, 774 mm).

Ber. 2 N 12.2. Gef. 11.5.

Eiskühlung gab 0.0737 g Methylharnstoff in 24 Stunden 5.8 ccm N (19°, 771 mm), gef. N 9.1, und bei Zimmertemperatur 0.1736 g Methylharnstoff in 24 Stunden 13.0 ccm (20°, 750 mm). Gef. N 8.4. Für 1 Atom Stickstoff berechnen sich 18.9 % N.

Symmetrischer Dimethylharnstoff war bei Eiskühlung, wie zu erwarten war, Hypochlorit gegenüber beständig. 0.0926 g entwickelten so in 24 Stdn. nur 0.4 ccm (17°, 770 mm). Gef. N 0.5. Bei Zimmertemperatur dagegen entwich reichlich, wenn auch langsam, Gas, dessen Menge fast einem Atom N entsprach. 0.1266 g gaben in 24 Stunden 15.4 ccm N (20°, 762 mm).

Ber. 1 N 15.9. Gef. N 13.9.

Bei weiteren Versuchen wäre zu prüfen, ob das entwichene Gas wirklich Stickstoff ist.

[1]) H. Biltz, diese Berichte 43, 1591 [1910].

7.9-Dimethyl-harnsäureglykol.

Ebenso wie 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoyl-harnstoff verhielt sich sein Isomeres, das 7.9-Dimethyl-harnsäureglykol. Die Zersetzung ging, wie nach dem früher beschriebenen Verhalten des Stoffes anzunehmen war, langsam vor sich: denn zuerst erfolgte Umlagerung.

0.1122 g Sbst. gab bei Zimmertemperatur langsam 9.9 ccm N; wurde dann einige Zeit auf 80—90° erwärmt, so ging die Spaltung schneller zu Ende. Es wurden erhalten 12.4 ccm N (22°, 768 mm).

Ber. 2 N 12.2. Gef. 12.6.

Harnsäuren.

Nach diesen Erfahrungen war es recht interessant, das Verhalten der Harnsäuren gegen Hypochloritlösung kennen zu lernen; eine Voraussage war nach den vorliegenden Erfahrungen nicht zu machen. Der Versuch lehrte, daß die von uns geprüften Harnsäuren ziemlich langsam Stickstoff abgaben, namentlich bei niederer Temperatur. Bei Zimmertemperatur trat zumeist soviel Stickstoff aus, als in freien, d. h. nicht methylierten Imiden vorhanden war. Auffallend war die langsame und geringe Spaltung der 3-Methylharnsäure und namentlich der 7-Methylharnsäure.

Harnsäure: 0.1702 g Sbst. gab bei Zimmertemperatur in 24 Stunden 55.2 ccm N (21°, 752 mm).

Ber. 4 N 33.4. Gef. 36.3.

0.1246 g Sbst. gab bei Eiskühlung in 24 Stunden nur 17.2 ccm N (18°, 752 mm). Gef. N 15.7.

3-Methyl-harnsäure: 0.0713 g Sbst. gab unter Eiskühlung in 24 Stunden 6.2 ccm N (18°, 770 mm).

Ber. 1 N 7.7. Gef. 10.1.

7-Methyl-harnsäure: 0.0488 g Sbst. gab unter Eiskühlung in 24 Stdn. 0.9 ccm N (18°, 772 mm).

Ber. 1 N 7.7. Gef. 2.1.

3.7-Dimethyl-harnsäure: 0.0942 g Sbst. gab bei Zimmertemperatur in 12 Stunden 12.1 ccm N (20°, 758 mm).

Ber. 2 N 14.3. Gef. 14.6.

1.3.7-Trimethyl-harnsäure: 0.1132 g Sbst. gab bei Zimmertemperatur in 24 Stunden 5.1 ccm N (18°, 749 mm).

Ber. 1 N 6.7. Gef. 5.1.

Parabansäure.

Parabansäure wird, wie nach ihrer leichten Spaltung in Harnstoff und Oxalsäure vorauszusehen war, leicht und schnell zersetzt.

0.1902 g Sbst. gab bei Zimmertemperatur in 1 Stunde 40.3 ccm N (20°, 754 mm).

Ber. N 24.6. Gef. 23.9.

Alloxan.

Interessant ist die der Parabansäure gegenüber erheblich gesteigerte Beständigkeit des Alloxans.

0.0898 g krystallwasserhaltiges Alloxan gab bei Eiskühlung in 48 Stunden 1.5 ccm N (19°, 758 mm). Gef. N 1.9.

0.2311 g Sbst. gab bei Zimmertemperatur in 7 Stunden 8.6 ccm N (20°, 752 mm).

Ber. 2 N 13.0. Gef. 4.2.

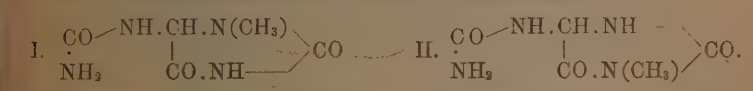
Das Verhalten der Allantoine gegen Natriumhypochlorit wird in der folgenden Arbeit theoretisch verwertet werden. Im übrigen reicht das Material zur Ableitung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten nicht aus.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

315. Heinrich Biltz: Methylierung und Konstitution von Allantoin.

(Eingegangen am 17. Juni 1910.)

Vom Allantoin sind zwei Methylderivate bekannt. Das eine, »α-Methyl-allantoin«, erhielt Hill[1]) bei der Oxydation von 3-Methylharnsäure; es schmilzt unter Zersetzung bei 248—252° (korr. 255—259°) und geht bei Reduktion mit Jodwasserstoff[2]) in 1-Methyl-hydantoin vom Schmp. 155—157° über. Hiernach kommt ihm die Formel I zu. Das zweite, »β-Methyl-allantoin«, wurde von E. Fischer und Fr. Ach[2]) bei der Oxydation von 1-Methyl-harnsäure oder von 7-Methyl-harnsäure gewonnen; es krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol Krystallwasser und schmilzt bei 219—221° (korr. 225—227°); bei Reduktion mit Jodwasserstoff liefert es 3-Methyl-hydantoin, Schmp. 180—181°. Hiernach ist ihm die Formel II zuzuschreiben.



Nach der neuerdings üblichen Bezifferung würde das α-Methyl-allantoin als 1-Methyl-allantoin, das β-Methyl-allantoin als 3-Methyl-allantoin zu bezeichnen sein.

Die Schlüsse auf die Konstitution der Methyl-allantoine fanden eine Bestätigung in einer Arbeit von Siemonsen[3]), in der 3-Methyl-

[1]) H. B. Hill, diese Berichte 9, 1090 [1876].
[2]) E. Fischer und Fr. Ach, diese Berichte 32, 2745 [1899].
[3]) L. Siemonsen, Ann. d. Chem. 333, 139 [1904].

allantoin aus 3-Methyl-hydantoin, Harnstoff und Brom, allerdings in geringer Ausbeute, synthetisch erhalten wurde.

Neuere Versuche, bei denen mich Hr. O. Behrens unterstützte, zeigten nun, daß aus dem schon lange bekannten Allantoinsilber mit Jodmethyl das 3-Methyl-allantoin entsteht. Da die in Stellung 1 oder 7 methylierten Harnsäuren wohl meist nicht leicht zugänglich sein werden, kann das Verfahren zur Darstellung benutzt werden, trotzdem die Ausbeute nur etwa ein Drittel der berechneten beträgt.

Durch die Überführung in 3-Methyl-allantoin ist die Stellung des Silbers im Allantoinsilber festgestellt.

Allantoin-3-silber.

Allantoin wurde nach der Vorschrift von Claus[1]) durch Oxydation von Harnsäure mit Kaliumpermanganat hergestellt. Es löste sich in kochendem Wasser mit der Löslichkeit 10, krystallisierte in schief abgeschnittenen, sechsseitigen Prismen[2]) und schmolz unter Zersetzung bei 232—233°.

Eine Lösung von 10 g Allantoin in 1 l warmem Wasser wurde abgekühlt und mit 31.8 ccm 2-*n*. Ammoniaklösung versetzt. Dann wurde sie aus einem Tropftrichter langsam in eine lebhaft geschüttelte Lösung von 10.8 g Silbernitrat in 175 ccm Wasser einfließen gelassen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit heißem Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und im Wasserdampf-Trockenschranke getrocknet. Unter dem Mikroskope sah man die öfters beschriebenen kleinen Kügelchen. Ausbeute 14 g.

0.2716 g Sbst.: 0.1101 g Ag.

$C_4H_5O_3N_4Ag$. Ber. Ag 40.8. Gef. Ag 40.6.

3-Methyl-allantoin.

10 g sorgfältig getrocknetes Allantoinsilber wurden mit 20 g Methyljodid und etwas trocknem Silberoxyd 12 Stunden im Rohre auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt oftmals, am besten im automatischen Extraktionsapparate, mit heißem Methylalkohol ausgezogen. Beim Eindampfen der methylalkoholischen Lösung blieb ein Rückstand von etwa 2.1 g, der sich leicht aus Wasser, dem ein

[1]) Ad. Claus, diese Berichte **7**, 227 [1874]. Die Vorschrift enthält die irrtümliche Angabe, daß auf 3 Mol. Harnsäure 1 Mol. Kaliumpermanganat erforderlich sei statt **2** Mol., was übrigens aus den weiteren Angaben bei einiger Aufmerksamkeit leicht zu folgern ist.

[2]) Vergl. H. Dauber, Ann. d. Chem. **71**, 68 [1849]; Henninger, Ann. chim phys. [5] **11**, 392 [1877].

Tropfen Essigsäure zugesetzt war, krystallisieren ließ. Es kamen lange, schräg abgeschnittene, glänzende Nadeln. Schmp. bei 220—222° unter Zersetzung und Bräunung. Aus den Silberrückständen konnten mit Wasser einige Dezigramm Allantoin, aber kein Methyl-allantoin mehr ausgezogen werden. Die Trennung beider mit Methylalkohol, in dem sich 3-Methyl-allantoin schwer, Allantoin aber gar nicht löste, hat sich also gut bewährt.

3-Methyl-allantoin löste sich in Wasser sehr leicht; weniger löste es sich in Alkohol, Methylalkohol und Eisessig und kaum oder gar nicht in den übrigen, üblichen Lösungsmitteln. Bei der Analyse ergaben unsere Präparate folgende Resultate:

0.8561 g exsiccatortrockene Substanz verlor im Wasserdampf-Trockenschranke 0.0799 g.

$C_5H_8O_3N_4 + H_2O$. Ber. H_2O 9.5. Gef. H_2O 9.3.

0.1198 g krystallwasserfreie Sbst.: 0.1526 g CO_2, 0.0496 g H_2O. — 0.1505 g Sbst.: 43.7 ccm N (19°, 746 mm).

$C_5H_8O_3N_4$. Ber. C 34.8, H 4.7, N 32.6.
Gef. » 34.7, » 4.6, » 32.6.

Hiernach hat sich das zuerst von E. Fischer und Fr. Ach erhaltene 3-Methyl-allantoin gebildet.

Reduktion von 3-Methyl-allantoin. Allantoin läßt sich in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam bekanntlich zu Acetylendiurein reduzieren [1]). Es wurde versucht, das gleiche beim 3-Methyl-allantoin zu erreichen. Dabei fiel auf, daß Methyl-allantoin beständiger ist.

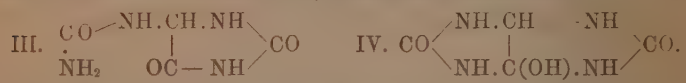
Eine Lösung von 1 g 3-Methyl-allantoin in 20 g Wasser wurde bei Wasserbad-Temperatur nach und nach mit 70 g 1-prozentigem Natriumamalgam versetzt, während durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure die Reaktion dauernd schwach sauer erhalten wurde. Dann wurde die Lösung im Vakuumexsiccator eingedunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Aus dieser Lösung krystallisierten 0.7 g 3-Methyl-allantoin. Aus dem eingedampften und mit einigen Tropfen Wasser aufgenommenen Filtrate krystallisierte auf Zugabe von Salpetersäure Harnstoffnitrat aus, das an seiner Krystallform, dem Schmelzpunkte usw. erkannt wurde. Es hat also Spaltung in Harnstoff und 3-Methyl-hydantoin stattgefunden; letzteres konnte seiner geringen Menge wegen nicht isoliert werden.

---

[1]) H. Rheineck, Ann. d. Chem. **134**, 219 [1865]. Bei einer Wiederholung wurden aus 5 g Allantoin 4.4 g Acetylendiurein erhalten. Allantoin wird also quantitativ in Acetylendiurein übergeführt.

Konstitution des Allantoins.

Die jetzt allgemein angenommene Formel des Allantoins III ist von Grimaux[1]) im Jahre 1877 aufgestellt worden. Sie wurde im wesentlichen aus den Tatsachen abgeleitet, daß Allantoin mit Jodwasserstoff zu Hydantoin reduziert werden kann, daß es mit Bariumhydroxyd in komplizierter Spaltung Oxalsäure liefert, und daß es aus Glyoxylsäure und Harnstoff synthetisch erhalten werden kann. Dieses etwas dürftige Material wurde später durch die Synthese[2]) aus Hydantoin, Harnstoff und Brom erweitert. Aber auch so erscheint die Formel des Allantoins nicht sichergestellt, da allem Angeführten auch die Formel IV eines 4-Oxy-acetylendiureins gerecht wird.



Für diese Formel spricht des weiteren der Umstand, daß mit ihr infolge ihrer Symmetrie das Entstehen ein und desselben Monomethylallantoins aus 1-Methyl-harnsäure und aus 7-Methyl-harnsäure und eines zweiten Monomethyl-allantoins aus der 3-Methyl-harnsäure und aus 9-Methyl-harnsäure[3]) leicht erklärbar ist. Infolgedessen habe ich eine Zeitlang dem Allantoin diese Formel zuschreiben zu müssen geglaubt. Die eben angeführten und die in der vorstehenden Arbeit enthaltenen Resultate haben mich aber davon abgebracht und lassen mir die alte Formel von Grimaux besser gestützt erscheinen, wenngleich ein exakter Beweis für sie, der überhaupt schwer zu erbringen sein dürfte, aus ihnen kaum zu entnehmen sein wird.

Die in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Versuche haben gezeigt, daß aus Allantoin und 3-Methyl-allantoin glatt zwei Stickstoffatome abgespalten werden können, während die übrigen zwei gebunden bleiben. Ein solches Verhalten war nach der alten Hydantoinharnstoff-Formel zu erwarten: Der freie Harnstoffrest wird zersetzt, und der geschlossene Teil bleibt als Hydantoinderivat zurück, vielleicht als 5-Oxy-hydantoin. Daß Hydantoine und, wie es scheint, auch 5-Oxy-hydantoine unter den Versuchsbedingungen keine Aufspaltung erfahren, ist ebenfalls gezeigt worden. Ein 4-Oxy-acetylendiurein müßte dagegen eine recht erhebliche Beständigkeit gegen Hypochlorit zeigen, vermutlich eine höhere als Acetylendiurein selbst.

Die Versuche der vorliegenden Arbeit stützen andererseits die Annahme eines Hydantoinringes im Allantoin. Sie zeigen, daß bei der Silbersalzbildung Silber an das Stickstoffatom tritt, das zwischen

[1]) E. Grimaux, Ann. chim. phys. [5] **11**, 393 [1877].
[2]) L. Siemonsen, Ann. d. Chem. **333**, 133 [1904].
[3]) E. Fischer und Fr. Ach, diese Berichte **32**, 2745 [1899].

zwei mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen steht. Die Salzbildung erfolgt also genau an derselben Stelle, wie in den Hydantoinen.

Schließlich sei erwähnt, daß eine Reihe von Versuchen, ein Hydroxyl im Allantoin nachzuweisen, nicht zum Ziele führten.

Die Bildung gleicher Methyl-allantoine einerseits aus 1- oder 7-, andererseits aus 3- oder 9-Methyl-harnsäure wird sich, wie schon E. Fischer und Fr. Ach annahmen, aus dem Entstehen eines Zwischenproduktes erklären. Wahrscheinlich wird es ein Zweiringsystem sein, das bei der Allantoin-Bildung selbst symmetrisch ist, bei der Bildung des Methyl-allantoins auf der einen Seite methyliert ist. Nachdem, was wir über die Affinität der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung wissen, leuchtet es ein, daß je der nicht methylierte Ring sich im Laufe der Umsetzung öffnet. Falls aber das Zwischenprodukt kein Ringsystem, sondern zwei offene, stickstoffhaltige Ketten an zwei mittleren Kohlenstoffatomen besitzt, würde nach dem gleichen Prinzipe verständlich sein, daß auf der methyltragenden Seite der Ringschluß erfolgt.

Nachdem der oxydative Abbau der Harnsäure durch Auffindung und Erkenntnis der Harnsäureglykole bis zu einem gewissen Grade Aufklärung erhalten hat, hoffe ich, das Problem der Allantoin-Bildung lösen zu können. Einige Ansätze dazu sind schon gemacht.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

---

316. Arthur Rosenheim und Jacob Pinsker: Über die Darstellung und die Molekulargröße der Unterphosphorsäure.

(Eingegangen am 21. Juni 1910.)

Salzer, der Entdecker der Unterphosphorsäure, hat diese Säure zuerst dargestellt[1]), indem er Phosphorstangen bei beschränktem Luftzutritt und niederer Temperatur über Wasser der Luftoxydation aussetzte. Aus dem Gemische der verschiedenen Säuren wurde dann durch teilweise Neutralisation mit Natriumacetat oder Natriumcarbonat das saure Natriumsalz $NaHPO_3+2H_2O$ zur Abscheidung gebracht. Dieses Verfahren wurde bis zum heutigen Tag überall dort, wo es sich um die Darstellung größerer Mengen von Subphosphaten handelte, im Prinzip unverändert angewendet und nur bisweilen mit geringfügigen apparativen Modifikationen versehen, indem man z. B. die

[1]) Ann. d. Chem. **187**, 322 [1877].

Oxydation statt über Wasser, direkt über einer 25-prozentigen Natriumacetatlösung sich vollziehen ließ, oder die Aufhängung der Phosphorstangen änderte. Es leidet jedoch an großen Übelständen, die hauptsächlich darauf zurückzuführen sind, daß die sehr langsam verlaufende Oxydation an ein beschränktes Temperaturintervall, etwa zwischen 5—10°, gebunden ist, und mit sehr schlechten Ausbeuten verläuft. Unterhalb 5° tritt eine merkbare Oxydation des Stangenphosphors kaum ein; oberhalb 10° verläuft sie dagegen so schnell, daß im wesentlichen Metaphosphor- und Phosphorsäure sich bilden und dabei eine so starke Erhitzung eintritt, daß meist die Phosphorstangen abbrennen.

Zwei andere Darstellungsmethoden für Unterphosphorsäure sind für die Gewinnung größerer Mengen bisher nicht verwendet worden, und es wurde erprobt, ob sie zu diesem Zwecke einer weiteren Ausarbeitung fähig sind.

Corne[1]) hat beobachtet, daß gelber Phosphor, der bei beschränktem Luftzutritt unter einer Lösung von $Cu(NO_3)_2$ schmilzt, sich mit einem Gemisch von metallischem Kupfer und Cu_3P_2 bedeckt, daß sich NO_2 entwickelt und die entfärbte Lösung neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure Unterphosphorsäure enthält, die durch Neutralisation der Hälfte der Lösung mit Na_2CO_3 als das saure Natriumsalz isolierbar ist. Philipp[2]) fand, daß in ganz analoger Weise Silbernitrat mit Phosphor reagiert, und zwar gibt er folgende Arbeitsvorschriften: 6 g $AgNO_3$ werden in 100 ccm Salpetersäure (1.2) und 100 ccm Wasser gelöst und in diese auf dem Wasserbad stark erwärmte Flüssigkeit 8—9 g gelber Phosphor eingetragen. Sobald die sehr stürmische Reaktion nachgelassen hat, läßt man erkalten und gießt von dem verbleibenden Phosphor ab. Aus der Lösung, die neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure Unterphosphorsäure enthält, krystallisiert ein Teil des unterphosphorsauren Silbers aus. Die verbleibende Lösung versetzt man tropfenweise mit Ammoniak, wobei zunächst weitere Mengen Silbersubphosphat sich abscheiden, bis schließlich gelbes Silberphosphat auszufallen beginnt.

Bei der Nachprüfung dieser Methoden konnten die Angaben von Philipp in allen Punkten bestätigt werden. Zur bequemen Darstellung größerer Mengen und Subphosphat ist jedoch dies letztere Verfahren kaum anwendbar, da die Menge der gebildeten Unterphosphorsäure von der Menge des angewandten Silbersalzes abhängig ist und das Silber als unlösliches Silbersubphosphat der Reaktion

---

[1]) Journ. Pharm. Chim. [5] 6, 123 [1882].

[2]) Diese Berichte **16**, 749 [1883].

entzogen wird. Damit es wieder der Reaktion zugeführt wird, muß das Silbersubphosphat erst mit Natriumcarbonat umgesetzt und das Silbercarbonat wieder in Nitrat übergeführt werden.

Wesentlich vorteilhafter gestaltet sich dagegen das Verfahren von Corne, das man leicht vermöge einer kleinen Modifikation in ein kontinuierliches verwandeln kann. Trägt man den Angaben Cornes entsprechend in eine wäßrige Kupfernitratlösung gelben Phosphor ein und erhitzt das Gemisch auf ca. 70°, so beginnt zuerst eine ziemlich lebhafte Reaktion, bei der der geschmolzene Phosphor sich mit einer Schicht von rotem, metallischem Kupfer und schwarzem Kupferphosphid überzieht und der Kolben sich mit Stickoxyddämpfen füllt. Die Reaktion läßt jedoch sehr schnell nach, und es gelingt nicht, eine vollständige Entfärbung der blauen Lösung herbeizuführen. Die Reaktion hört auf, bevor die Salpetersäure vollständig verbraucht ist, die, wie sich leicht nachweisen läßt, zum Teil auch in Ammoniak übergeführt wird.

Erhöht man die Konzentration der Lösung an Salpetersäure, so verläuft die Reaktion zwar wesentlich stürmischer, aber auch mit besserer Ausbeute. Am besten arbeitet man folgendermaßen: In einem Rundkolben von ca. 3 l Inhalt übergießt man 100 g Kupferspäne mit 100 ccm Wasser und 200 ccm Salpetersäure 1.4. Nachdem die zunächst sehr heftig beginnende Reaktion sich etwas gemäßigt hat, trägt man in die noch ca. 50—70° warme Lösung in kleinen Stücken vorsichtig Stangenphosphor ein, der durch mehrtägiges Stehen am Sonnenlicht mit einer Schicht roten Phosphors überzogen wird. Der Kolben wird, um den Luftzutritt zu beschränken, am besten durch einen Trichter lose verschlossen. Bei Zusatz des Phosphors tritt naturgemäß eine Steigerung der Reaktion ein, und die von der Auflösung des Kupfers herstammenden nitrosen Dämpfe werden durch farbloses Stickoxyd verdrängt. Wird die Reaktion zu heftig und entweichen Phosphordämpfe, so mäßigt man die Wärme durch Zusatz geringer Wassermengen. Läßt die Entwicklung zu sehr nach, so wird die Reaktion durch Eintauchen des Kolbens in warmes Wasser wieder belebt. Ist alles Kupfer als Kupferphosphid oder Kupferschwamm aus der Lösung abgeschieden und diese mithin farblos geworden, so gießt man die Lauge ab, neutralisiert die Hälfte mit Natriumcarbonat und erhält nach Zusatz der anderen Hälfte aus der Lösung reines $NaHPO_3 + 2H_2O$. Durch Zusatz von Salpetersäure zum Rückstand regeneriert man die Kupfernitratlösung, mit der man dieselbe Reaktion wiederholt.

Dieses Verfahren hat den Übelstand, daß es sorgfältigster Beaufsichtigung bedarf, da bei der sehr stürmisch verlaufenden Reaktion

sonst leicht Entzündungen eintreten und außerdem große Mengen von Phosphordämpfen entweichen. Die Ausbeute an Subphosphat ist auch hier bestenfalls 10% der theoretischen Menge. Immerhin kann man die Reaktion bequem regeln, und es wurden mit ihrer Hilfe mehrere Kilo von Natriumsubphosphat dargestellt.

Will man den Verlauf dieser Reaktion erklären, so ist zu bedenken, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure allein auf Phosphor Unterphosphorsäure sich nicht bildet; in solchen Lösungen konnte nur Phosphorsäure nachgewiesen werden. Wurden die bei beiden angeführten Methoden angewandten Nitrate des Silbers und Kupfers durch die Nitrate anderer Metalle ersetzt, so wurde nach unseren bisherigen qualitativen Versuchen ebenfalls nirgends das Auftreten von Unterphosphorsäure beobachtet. Es wurden verwandt die Nitrate des Zinks, Mangans, Nickels, Kobalts, zweiwertigen Quecksilbers und dreiwertigen Eisens. Es scheint also eine spezifische, wahrscheinlich katalytische Wirkung des Silbers und Kupfers vorzuliegen. Wir sind mit dem weiteren Studium dieser Reaktion beschäftigt. Über die Einwirkung von Kupfersulfatlösungen auf gelben Phosphor liegen schon ältere Versuche vor, die aber bisher auch noch nicht eine befriedigende Erklärung der Reaktion ermöglicht haben.

Es war ferner die Annahme statthaft, daß die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer primär gebildeten nitrosen Gase die Oxydation von gelben Phosphor zur Unterphosphorsäure bewirkten. War dies der Fall, so unterschied sich diese Reaktion nicht prinzipiell von der Bildung der Unterphosphorsäure durch gemäßigten Luftzutritt zu Stangenphosphor bei 5—10°. Es war eine Stickstoffsauerstoffverbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen anzuwenden, deren Oxydationspotential ungefähr dem der Luft bei der angegebenen Temperatur entsprach.

Unsere vorläufigen Versuche, diesen Gedankengang zu realisieren, führten bisher nur zu negativen Ergebnissen. N_2O war, wie zu erwarten war, ohne jede Einwirkung auf gelben Phosphor; NO reagierte erst beim Schmelzpunkt des Phosphors, NO_2 und N_2O_3 mit verschiedener Heftigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur. In allen Fällen, in denen eine Einwirkung stattfand, wurde aber bisher nur die Bildung von Phosphorsäure nachgewiesen. Jedoch sind auch diese Versuche noch weiter zu verfolgen.

Zu welchem Ergebnis nun auch die definitive Aufklärung dieser Reaktion führen wird, so scheint jedenfalls jetzt schon soviel sichergestellt, daß die Bildung der Unterphosphorsäure nur ermöglicht wird durch ein Oxydationsmittel, dessen Oxydationspotential geringer ist als das der konzentrierten Salpetersäure. Dieselbe Wirkung mußte

sich demnach erzielen lassen, wenn man es ermöglichte, den Phosphor elektrolytisch anodisch zu oxydieren, falls es gelang, hierbei die Polspannung in den für die Bildung der Unterphosphorsäure günstigsten Grenzen zu erhalten. Da Phosphor selbst als Anode nicht anwendbar war, wurden Metallphosphide zu diesem Zwecke verwendet, und es zeigte sich, daß tatsächlich bei der Elektrolyse eines schwach angesäuerten Bades zwischen einer Anode aus Metallphosphid und einer Kathode aus dem in dem Phosphid enthaltenen Metalle bei gewöhnlicher Temperatur und einer mittleren Polspannung von 3—10 Volt sich in guter, vorläufig noch etwas schwankender Ausbeute (bisweilen bis 60 % des Theoretischen) Unterphosphorsäure bildet. Es wurden die verschiedensten Metallphosphide verwendet, und es zeigte sich, daß schon mit Rücksicht auf die Innehaltung der angeführten Polspannung nur die Phosphide schwach elektropositiver Metalle geeignet sind. Besonders Kupferphosphid mit einem Gehalt von 14 % P, das zur Herstellung von Kupferbronzen technisch dargestellt wird und in mittelgroßen Platten zu beziehen ist, liefert eine sehr verwendbare Anode. Ähnlich wie Kupferphosphid verhalten sich als Anode manche andere Metallphosphide wie wahrscheinlich Nickelphosphid und auch Silberphosphid, während bei Anwendung von Eisenphosphid nur Phosphorsäure, aber keine Unterphosphorsäure entsteht.

Die Oxydation muß in einem sauren Bade vorgenommen werden, da in einem alkalischen Bade neben anderen Übelständen die Bildung unlöslicher Metallphosphate und Subphosphate stört. Die Wahl der Säure wird dadurch beschränkt, daß oxydierende Säuren wie Salpetersäure oder die Halogenwasserstoffsäuren vermöge der Bildung von freiem Halogen bei der Elektrolyse durch die sekundäre Einwirkung auf die gebildete Unterphosphorsäure die Ausbeute verschlechtern und die meisten organischen Säuren ein Bad von zu hohem Widerstande liefern. Am besten haben sich Bäder von 1—2-prozentiger Schwefelsäure oder 3—5-prozentiger Ameisensäure bewährt. Während der Elektrolyse wurde das Bad durch Wasserkühlung auf ca. 15° gehalten.

Der Verlauf eines Versuches war der folgende: Die gewogene Anode aus analysiertem Material wurde in das Bad gebracht und unter Regulierung der Polspannung die Elektrolyse 24—144 Stunden in Gang gehalten. Nach Beendigung des Versuches wurde der Elektrolyt von dem oft schwammig an der Kathode abgeschiedenen Metall abgegossen bezw. abfiltriert, sein Volumen bestimmt und nach A. Rosenheim und J. Pinsker[1]) auf den Gehalt an den verschiedenen Säuren des Phosphors hin analysiert. Die Anode wurde gewogen und

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 64, 327 [1909].

aus ihrer Gewichtsabnahme und der Analyse des Elektrolyten die Stromausbeute berechnet[1]).

Über den quantitativen Verlauf dieser Versuche wird später ausführlich an anderer Stelle berichtet werden, ebenso über die Modifikation der Reaktion bei Zusatz von Katalysatoren zum Elektrolyten oder bei Verwendung von Membranen bei der Elektrolyse. Es sei jetzt nur angeführt, daß bei Einhaltung der oben angegebenen mittleren Polspannung in guter Ausbeute Unterphosphorsäure neben Phosphorsäure entsteht, während unterphosphorige und phosphorige Säure kaum nachweisbar sind, daß dagegen bei höheren Polspannungen die Menge der Phosphorsäure zunimmt, während bei sehr geringer Spannung die Bildung der phosphorigen und unterphosphorigen Säure begünstigt zu werden scheint. Aus dem Elektrolyten wurden nach beendigter Oxydation die geringen Mengen gelösten Metalles durch kurze Elektrolyse an einer blanken Platinkathode niedergeschlagen; alsdann wurde die eine Hälfte der Lösung mit Natriumcarbonat neutralisiert und nach Zusatz der zweiten Hälfte durch Einengen das schwer lösliche $NaHPO_3 + 2\,H_2O$ zur Abscheidung gebracht.

Zum bequemen qualitativen Nachweis der Unterphosphorsäure in dem Bade diente neben anderen Reaktionen vor allem die Bildung eines sehr schwer löslichen, sehr charakteristischen Guanidiniumsubphosphates. Dieses Salz erhält man, wenn man einer Lösung von freier Unterphosphorsäure oder eines löslichen Subphosphates eine Lösung von Guanidiniumcarbonat zusetzt. Sofort scheidet sich das schwer lösliche Salz aus, das, aus Wasser umkrystallisiert, aus weißen, glänzenden Nadeln besteht.

Die Verbindung ist deswegen von besonderem Interesse, weil sie der Analyse nach zu den anormalen Ammoniumsalzen[2]) gehört und sich zum Unterschiede von den meisten analog zusammengesetzten Stoffen durch große Beständigkeit auszeichnet. Sie enthält auf 1 Mol. H_2PO_3 4 Mol. Guanidin: $(CN_3H_5)_4, H_2PO_3 + 5\,H_2O$.

$(CN_3H_5)_4, H_2PO_3 + 5\,H_2O$. Ber. C 11.80, H 7.86, N 41.28, P 7.62.
Gef. » 11.77, » 7.95, » 41.26, » 7.58.

Die wäßrige Lösung des Salzes reagiert stark alkalisch, und zwar sind bei 28.5° in 100 ccm der Lösung gelöst 1.038 g $(CN_3H_5)_4, H_2PO_3$ entsprechend 0.265 g H_2PO_3. Bei niedrigerer Temperatur nimmt die Löslichkeit stark ab.

Da die Bildung eines solchen schwer löslichen Guanidiniumsalzes eine spezifische Eigentümlichkeit der Unterphosphorsäure ist, so ist

[1]) Das Verfahren ist zur Patentierung angemeldet.

[2]) A. Werner, diese Berichte **36**, 148 [1903].

diese Reaktion zum Nachweis derselben in den Gemischen der verschiedenen Phosphorsäuren sehr geeignet.

Bestimmungen der Molekulargröße des Methyl- und Äthylesters der Unterphosphorsäure haben nach den Versuchen von Rosenheim, Stadler und Jacobsohn[1]), sowie von Rosenheim und Pritze[2]) Werte ergeben, die auf die Formeln $(CH_3)_2PO_3$ bezw. $(C_2H_5)_2PO_3$ stimmten. Gegen diese Resultate war der Einwand zu erheben, daß die Ester, die nicht durch Destillation oder Krystallisation gereinigt werden konnten, nicht rein seien, und es wurden deshalb stets Parallelversuche mit den analogen, ebenfalls nicht destillierbaren und krystallisierbaren Pyrophosphorsäureestern in denselben Lösungsmitteln ausgeführt, die stets zu den für die Formeln $(CH_3)_4P_2O_7$ bezw. $(C_2H_5)_4P_2O_7$ notwendigen Siedepunktserhöhungen führten.

In der Hoffnung, einen krystallisierbaren Ester der Unterphosphorsäure zu gewinnen, wurde in Ergänzung dieser Versuche durch Einwirkung von Benzyljodid auf Silbersubphosphat in absolut ätherischer Lösung das Benzyl-subphosphat dargestellt, das jedoch bei gewöhnlicher Temperatur auch nur in Gestalt eines gelblichen, nicht destillierbaren Öles erhalten wurde und erst in einem Äther-Kohlensäure-Bade zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrte.

$(C_6H_5.CH_2)_2PO_3$. Ber. P 11.87. Gef. P 11.85.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen mit dieser Substanz in Äther (K = 21.1) hatten das folgende Ergebnis:

0.5518 g $(C_7H_7)_2PO_3$ in 13.8 g Äthyläther ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0.354°. M = 239.

0.9466 g $(C_7H_7)_2PO_3$ in 13.8 g Äthyläther ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0.590°. M = 245. $(C_7H_7)_2PO_3$ = 261.

Hierdurch wurden die mit dem Methyl- und Äthylester gewonnenen Resultate bestätigt.

In neuester Zeit hat E. Cornec[3]) kryoskopische Bestimmungen mit wäßrigen Lösungen von Unterphosphorsäure ausgeführt und für die molare Gefrierpunktsdepression des Wassers Werte erhalten, die mit der Formel H_2PO_3 nicht in Einklang zu bringen sind. Da die Säure unzweifelhaft zu den Elektrolyten zählt, muß die Gefrierpunktsdepression des Wassers in den Lösungen der Säure größer als 18.6 sein, während sie bei Annahme der Formel H_2PO_3 für die von Cornec gemessenen Lösungen zu kleineren Werten führt und erst bei sehr verdünnten Lösungen größer wird. Cornec folgert aus

[1]) Diese Berichte **39**, 2837 [1906]. [2]) Diese Berichte **41**, 2708 [1908].
[3]) Compt. rend. **150**, 108 [1910].

seinen Beobachtungen, daß der Säure die Formel $H_4P_2O_6$ zuzuerteilen sei. Die Wiederholung der Versuche von Cornec führte zu einer Bestätigung seiner Resultate.

In der folgenden Tabelle sind die ersten fünf Reihen der Untersuchung Cornecs entnommen; die letzten drei mit sehr verdünnten Lösungen ausgeführten Messungen entstammen der vorliegenden Untersuchung. c_1 bedeutet die Molekularkonzentration der Lösung an H_2PO_3 im Liter, c_2 die Molekularkonzentration an $H_4P_2O_6$, Δ die beobachtete Gefrierpunktsdepression, K_1 die aus c_1 und K_2 die aus c_2 berechnete molare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers, und i ist berechnet aus $\frac{K_2}{18.6}$.

c_1	c_2	Δ	K_1	K_2	i
1.224	0.612	1.947°	15.9	31.8	1.71
0.734	0.367	1.179°	16.0	32.1	1.73
0.456	0.228	0.764°	16.7	33.4	1.80
0.306	0.153	0.537°	17.5	35.1	1.89
0.262	0.131	0.471°	17.9	35.9	1.93
0.0632	0.0316	0.121°	19.1	38.2	2.05
0.0316	0.0158	0.065°	20.6	41.2	2.22
0.0158	0.0079	0.035°	22.2	44.3	2.40

Diese Resultate verbieten es unzweifelhaft, in den wäßrigen Lösungen die Existenz des einfachsten Moleküls H_2PO_3 anzunehmen. Sie zeigen ferner, daß, wenn man nach Cornec die Säure als $H_4P_2O_6$ formulieren will, selbst in den verdünntesten Lösungen vorwiegend eine Dissoziation in zwei Ionen in $H^{\cdot}$ und $'H_3P_2O_6$ und nur in sehr untergeordnetem Maße eine ternäre in $2\,H^{\cdot}$ und $''H_2P_2O_6$ eintritt. Diese Tatsache steht mit früheren Beobachtungen an mehrbasischen anorganischen Säuren, wie mit den Bestimmungen von C. Petersen[1]), E. H. Loomis[2]), V. J. Chambres und J. C. W. Frazer[3]) an Phosphorsäurelösungen oder von S. Arrhenius[4]) an Lösungen der phosphorigen Säure im Einklang. Genaue Messungen mit Lösungen vierbasischer, anorganischer Säuren, wie es hiernach die Unterphosphorsäure wäre, liegen bisher nicht vor.

Trotzdem sprechen die im Folgenden angeführten Beobachtungen und Messungen unseres Erachtens unzweifel-

---

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. **11**, 183 [1893].
[2]) Wied. Ann. **57**, 505 [1896].
[3]) Amer. Chem. Journ. **25**, 515 [1900].
[4]) Ztschr. f. phys. Chem. **2**, 489 [1888].

haft gegen die Formel $H_4P_2O_6$ und führen zu der Annahme, daß das Mol. H_2PO_3 in wäßriger Lösung infolge starker Neigung zur Assoziation größere Komplexe $(H_2PO_3)_x$ bildet, ebenso wie es für viele organische Fettsäuren schon längst bewiesen ist.

Die freie Unterphosphorsäure ist eine mittelstarke Säure, die sich der Phosphorsäure sehr ähnlich verhält. Dies zeigt sich schon in ihrem Verhalten gegen Indicatoren bei der alkalimetrischen Titration. Phosphorsäure reagiert hierbei bekanntlich bei Anwendung von Methylorange als einbasische, bei Anwendung von Phenophthalein als zweibasische Säure. Unterphosphorsäure reagiert bei Anwendung von Methylorange ebenfalls einbasisch, wenn man der Berechnung die Formel H_2PO_3 zugrunde legt, während bei Zusatz von Phenophthalein als Indicator 2 Mol. H_2PO_3 durch 3 Mol. Alkalihydroxyd neutralisiert werden.

0.1354 g H_2PO_3, H_2O wurden unter Anwendung von Methylorange neutralisiert durch 12.0 ccm NaOH (1 l = 4.514 g NaOH), verbrauchten mithin 0.0540 g NaOH, während theoretisch bei der Annahme der Neutralisation als einbasische Säure 0.0547 g NaOH notwendig wären.

0.1631 g H_2PO_3, H_2O wurden unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator neutralisiert durch 21.8 ccm NaOH = 0.0984 g NaOH; theoretisch = 0.0988 g NaOH.

Zur Bestimmung des molekularen Leitvermögens der wäßrigen Lösungen der Unterphosphorsäure wurde das Monohydrat H_2PO_3, H_2O nach den Angaben von A. Rosenheim und M. Pritze[1]) dargestellt. Die erhaltenen Krystalle wurden durch andauerndes Zentrifugieren sorgfältig getrocknet und eine annähernd $^1/_{16}$-n. molare Lösung dargestellt. Der Gehalt dieser Lösung an Unterphosphorsäure wurde einmal durch Titration mit Permanganat nach A. Rosenheim und J. Pinsker[2]), dann alkalimetrisch unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator festgestellt.

20 ccm der Lösung verbrauchten 12.35 ccm $KMnO_4$ (1 l = 3.223 g $KMnO_4$). In 100 ccm der Lösung waren mithin gelöst 0.6253 g H_2PO_3, H_2O. 20 ccm der Lösung wurden neutralisiert durch 18.70 ccm NaOH (1 l = 4.049 g NaOH). In 100 ccm der Lösung waren mithin gelöst 0.6247 g $H_2PO_3H_2O$.

Diese Resultate zeigen, daß die Lösung absolut rein ist und weder Basen noch fremde Säuren enthält; sie ist bei Annahme der Formel H_2PO_3 $^1/_{15.8}$-molar. Die Bestimmung des Leitvermögens führte zu den folgenden Resultaten. Es wurden zwei vollständige Messungsreihen bei 25.6° ausgeführt.

---

[1]) Diese Berichte **41**, 2710 [1908].

[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. **64**, 327 [1909].

Molekulares Leitvermögen der Lösungen von Unterphosphorsäure (H_2PO_3).

v	15.8	31.6	63.2	126.4	252.8	505.6	1111.2
μ_1	182.4	199.8	221.5	246.0	276.5	304.7	369.7
μ_2	185.4	199.2	221.8	245.4	273.3	304.1	369.4
μ	183.7	199.5	221.7	245.7	274.9	305.4	369.6

Rechnet man diese Werte unter der Annahme um, daß die Säure der Formel $H_4P_2O_6$ entspricht, so erhält man die in der folgenden Tabelle angeführten Zahlen. Dieselben werden verglichen mit Messungen von N. Parravano und C. Marini[1]).

Molekulares Leitvermögen von $H_4P_2O_6$.

v	31.6	63.2	126.4	252.8	505.6	1111.2	2222.4
μ	367.4	399.0	443.4	491.4	549.8	608.8	739.2
μ	420.4	496.8	522.1	581.1	646 2	717.6	Parravano
v	32	64	128	256	512	1024	und Marini.

Die vorliegenden Messungen unterscheiden sich stark von den Zahlen von Parravano und Marini. Da hier, wie oben durch die Titrationen nachgewiesen ist, ein unzweifelhaft reines Präparat vorgelegen hat, so muß man annehmen, daß die Lösung nach Parravano und Marini, über deren Darstellung Angaben nicht gemacht werden, eine geringe Beimengung fremder Säuren enthielt.

Das molekulare Leitvermögen von $H_4P_2O_6$, wie es sich aus dieser letzten Tabelle berechnet, ergibt außerordentlich hohe Werte, die mit den Eigenschaften der Unterphosphorsäure nicht in Einklang zu bringen sind. Nur sehr starke mehrbasische Säuren, die nach kryoskopischer Bestimmung schon in mäßig konzentrierten Lösungen ternär dissoziieren und alkalimetrisch bei allen Indicatoren gleichmäßig mit ihren sämtlichen Wasserstoffatomen reagieren, wie Schwefelsäure, Dithionsäure, Tetrathionsäure und Selensäure[2]) haben ein molekulares Leitvermögen von derselben Größenordnung wie es die Unterphosphorsäure bei Annahme der Formel $H_4P_2O_6$ ergibt. Die Säuren aber, die sich der Unterphosphorsäure analog verhalten, die kryoskopisch nachweisbar vorwiegend binär dissoziieren und auch alkalimetrisch ähnlich reagieren, haben ein sehr viel niedrigeres molekulares Leitvermögen, ganz ähnlich den in der vorletzten Tabelle für H_2PO_3 berechneten Werten.

Vergleicht man das für Phosphorsäure, phosphorige Säure und unterphosphorige Säure erhaltene molekulare Leitvermögen mit den

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei [5] **15**, II, 310 [1906].

[2]) Siehe Kohlrausch-Holborn: »Das Leitvermögen der Elektrolyte«, S. 167.

hier für Unterphosphorsäure bestimmten Werten, so findet man, daß der Analogie der sonstigen Eigenschaften nur bei Annahme der Formel H_2PO_3 Genüge geleistet wird.

	v	16	32	64	128	256	512	1024
H_3PO_4 [1])	μ	124	156	195	240	279	317	341
H_3PO_3 [1])	μ	222	257	292	318	337	351	358
H_2PO_3 [2])	μ	184	199	222	246	275	304	370
H_3PO_2 [1])	μ	245	281	312	335	352	361	367

Besonders deutlich wird die Analogie naturgemäß bei den stärksten Verdünnungen, bei denen die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen am reinsten zum Ausdruck kommt. Bei den sehr wenig von einander abweichenden Molekulargewichten der Anionen H_2PO_4' (97), H_2PO_3' (81), HPO_3' (80), H_2PO_2' (65) mußten die Endwerte des Leitvermögens sich sehr einander nähern, wie es durch obige Zusammenstellung bestätigt ist.

Wir glauben hiernach zu der Schlußfolgerung berechtigt zu sein, daß der Unterphosphorsäure die Molekularformel H_2PO_3 zukommt, daß aber die Säure in wäßriger Lösung stark assoziiert ist.

Diese Annahme erklärt die Neigung der Unterphosphorsäure zur Bildung vieler verschiedener Reihen von sauren Salzen, sie erklärt die Tatsache, daß die ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen der Ester zu den Formeln R_2PO_3 führten, während die kryoskopischen Bestimmungen mit der Säure dem zu widersprechen schienen; sie erklärt endlich, daß die oben angeführte elektrolytische Bildung der Säure in einem eng begrenzten Potentialgebiet, wahrscheinlich dem Oxydationspotential zu vierwertigem Phosphor sich vollzieht.

Es möge endlich hervorgehoben werden, daß auch für andere Säuren des Phosphors die starke Neigung zur Assoziation von Giran [3]) neuerdings experimentell nachgewiesen ist.

Hr. Dr. H. Steinmetz hat im Mineralogischen Institut der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München die Krystalle des Unterphosphorsäuremonohydrats — H_2PO_3, H_2O — krystallographisch bestimmt, wofür wir ihm herzlichst danken. Er macht über die Messungen die folgenden Angaben:

Die der Mutterlauge entnommenen Krystalle waren infolge starker Korrosion der Flächen zur direkten Messung sehr wenig brauchbar. Doch ermög-

---

[1]) Kohlrausch-Holborn, S. 167.

[2]) Die Zahlen für v sind hier genauer 15.8, 31.6 usw., wie in den vorigen Tabellen.

[3]) Compt. rend. **146**, 1393 [1908].

[illegible] die Spaltbarkeit der Substanz nach 4 Ebenen ein, sichere Bestimmung des Systems und der a-Achse.

Die Substanz ist rhombisch. a : b : c = 0.5635 : 1 : ca. 1.7.

Die Kombination der Krystalle ist überaus einfach: m (110), l (101), o (011); am einzigen Mal wurde eine sehr schmal ausgebildete Fläche eines Brachypinakoids (010) beobachtet. Die Krystalle sind selten pseudohexagonal begrenzt, meist sind sie rechteckige langgezogene Tafeln nach einem Flächenpaar von m oder nach b.

$$(110) : (1\bar{1}0) = 58^{\circ}\,48'$$
$$(011) : (010) = \text{ca. } 30^{\circ}.$$

Die pseudohexagonale Symmetrie der Krystalle beweist, daß hier gleich wie bei Lonchocarpus Spaltbarkeit nach m, a und c.

Die Ebene der optischen Achsen ist b (010); die spitze Bisectrix fällt mit der krystallographischen a-Achse.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

---

317. P. J. Montagne: Über die Beckmannsche Umlagerung.

(Eingegangen am 21. Juni 1910.)

Im vorigen Jahre hat sich Schröter[1] der Stieglitzschen Auffassung der Beckmannschen Umlagerung angeschlossen, und dabei folgende Formulierung angegeben: zuerst würde Salzsäure addiert und nachher Wasser abgespalten, darauf fände dann die Umlagerung statt, als:

$$R_2C:N.OH \xrightarrow{HCl} R_2C\begin{matrix}<^{Cl}_{N}\\<^{H}_{OH}\end{matrix} \longrightarrow R_2C\begin{matrix}<^{Cl}_{N}\\<\end{matrix} \longrightarrow R_2C\begin{matrix}<^{Cl}_{N}\\<\end{matrix}R.$$

Die Ursache der Umlagerung wäre demnach zu finden in dem Auftreten eines Zwischenproduktes mit monovalentem Stickstoff, dessen Valenzausgleichungsbestreben die eigentliche Umlagerung veranlasse.

Schröter sucht nun diese Vorstellung zu beweisen, nicht etwa durch Isolierung des hypothetischen Zwischenprodukts, sondern indem er darauf hinweist, daß bei den Diaziden Ähnliches stattfinde. Der Beweis beruht also ausschließlich auf Analogie. Vor kurzem[2] wies in diesen Berichten Stieglitz von neuem auf diese Vorstellung hin, und drückt die Ansicht aus, daß von Schröter wertvolle bestätigende Resultate erhalten worden seien.

Ich meinerseits möchte meine Bedenken gegen die Stieglitz-Schrötersche Vorstellung kundgeben.

---

[1] Diese Berichte 42, 2838 [1909]. [2] Diese Berichte 43, 784 [1910].

Die Ketoxime können, wenn die an K. gebundenen Gruppen verschieden sind, in zwei Konfigurationsformeln wie:

I. $R-\underset{\overset{\|}{N}-OH}{C}-R'$ und II. $R-\underset{\overset{\|}{N}}{C}-R'$ $HO-N$

Wird nun an diese zwei Verbindungen Salzsäure angelagert, so können geschehen wegen: aus I., je nachdem die Säure an einer oder der anderen Bindung stattfindet, zwei Verbindungen von der Form:

(A) $R-\overset{Cl}{\underset{H-N-OH}{{}^{*}C}}-R$, die sich von einander nur durch die entgegengesetzte Anordnung um das asymmetrische Kohlenstoffatom *C unterscheiden, also ein Gemenge einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden Modifikation sind. Aus II. können ebenfalls zwei Produkte von der Form

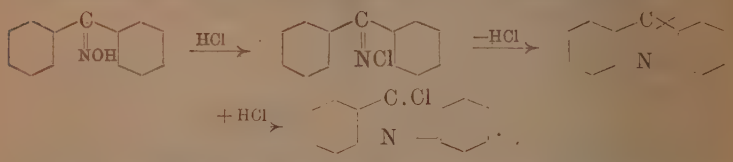
(B) $R-\overset{Cl}{\underset{HO-N-H}{{}^{*}C}}-R'$ entstehen, wiederum ein Gemenge einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden Modifikation.

Die beiden Stereomeren (A) aber sind vollkommen identisch mit den beiden Stereomeren (B) aus I. und II. entstehen aber vollständig gleiche Produkte: folglich ist nach der Addition von Salzsäure an I. und an II. der anfängliche Unterschied der beiden Stereoisomeren aufgehoben.

Die Produkte, welche durch Abspaltung von Wasser aus (A) und aus (B) entstehen: (C) $R-\overset{O}{\underset{-N-}{C}}-R$ müssen demnach ebenfalls vollkommen identisch sein: dies, was welcher aus diesem Produkt (C) hervorgeht, auch angesehen ob von I. oder II. ausgegangen war, an eben demselben Produkt oder denselben Produkten führen.

Wenn nun wirklich die Beckmannsche Umlagerung so stattfinden sollte, daß ein Additionsprodukt der Form (A) und daraus ein ungesättigtes Molekül der Form (C) entstehen, so muß aus I. und aus II. dasselbe Produkt (resp. dieselben Produkte) entstehen. Wenn dies nun tatsächlich nicht der Fall ist, so läßt sich daraus mit Gewißheit schließen, daß bei der Beckmannschen Umlagerung (A) und (C) nicht Zwischenprodukte sein können, oder: daß die Stieglitz-Schröteresche Deutung der Beckmannschen Umlagerung unrichtig ist. Das »Auftreten eines Zwischenproduktes mit umgewandeltem Stickstoffatom« kann daher nicht Ursache der Beckmannschen Umlagerung sein.

Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, gleichzeitig auf die Unrichtigkeit der Erklärung von Wallach[1]) aufmerksam zu machen, umsomehr, weil diese Vorstellung von Schmidt in Weyls »Methoden der org. Chem.« (II, 445) übernommen worden ist. Wallach glaubt die Beckmannsche Umlagerung auf eine normal verlaufende Reaktion zurückführen zu können durch die Annahme einer Abspaltung und Wiederaufnahme von Chlorwasserstoff. Er gibt folgendes Schema:



Wie ersichtlich, muß hier nach der Umlagerung der Benzolkern mit einem anderen Kohlenstoffatom gebunden sein, als vorher. Ich habe aber seinerzeit[2]) aus Dittrichs und eigenen Untersuchungen die Folgerung gezogen, daß (im Einklang mit allen bisher untersuchten Fällen) der Benzolkern nach und vor der Umlagerung mit demselben Kohlenstoffatom gebunden ist. Hieraus folgt, daß auch die Wallachsche Deutung der Beckmannschen Umlagerung unrichtig ist.

(Wallach gibt ein analoges Schema für die aliphatischen Ketoxime; ein direkter Beweis für dessen Unrichtigkeit ist auf diesem Wege nicht zu erbringen; die bei den aromatischen Ketoximen erhaltenen Resultate machen diese Vorstellung jedoch sehr unwahrscheinlich).

Leiden, Juni 1910.

---

318. M. Nierenstein: Über Tetrahydro-ellagsäure.

(Eingegangen am 27. Juni 1910.)

Wie schon früher in diesen »Berichten« ausgeführt[3]) wurde, ist die Erforschung der in Wasser und Alkohol löslichen Derivate der Ellagsäure für die Chemie der Pyrogallol-Gerbstoffe von großer Bedeutung. Als solch lösliche Produkte haben Oser und Böker[4]) die Tetrahydroellagsäure, die mit der Hydrorufigallussäure von Oser und

---

[1]) Ann. d. Chem. **346**, 273 [1906].
[2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**, 376 [1906].
[3]) Diese Berichte **43**, 1267 [1910].
[4]) Journ. für prakt. Chem. [2] **18**, 684 [1879].

Flogel[1]) identisch ist, und Oser und Kalmann[2]) die isomere Tetrahydro-ellagsäure beschrieben. Aus den angeführten Gründen habe ich ihre Untersuchungen wieder aufgenommen und hierbei festgestellt, daß die Tetrahydro-ellagsäure in der Hauptsache aus Ellagsäure besteht, und daß die isomere Tetrahydro-ellagsäure mit dem Pentaoxy-biphenylmethylolid identisch ist, so daß diese beiden Verbindungen zu streichen sind.

Tetrahydro-ellagsäure.

Die Säure wurde nach Oser und Böker gewonnen und erwies sich in jeder Hinsicht mit der Ellagsäure identisch. Wie diese, löste sie sich bei Gegenwart von Schwefelsäure in Wasser (Oser und Böker arbeiten bekanntlich in schwefelsaurer Lösung) und krystallisierte aus Pyridin in kleinen, gelben Nädelchen, die die charakteristische Grießmeyersche Reaktion gaben.

$C_{14}H_6O_8$. Ber. C 55.62, H 1.98.
Gef. » 56.14, » 2.21.

Tetraacetyl-ellagsäure, Schmp. 343—346°.

$C_{14}H_2O_8(C_2H_3O)_4$. Ber. C 56.17, H 2.98.
Gef. » 56.31, » 3.12.

Isomere Tetrahydro-ellagsäure.

Beim Schmelzen von Tetrahydro-ellagsäure resp. Ellagsäure mit Ätzkali nach Oser und Kalmann dargestellt. Kleine, seidenartige Nädelchen aus Wasser, die nicht unter 360° schmolzen und die von Oser und Kalmann beschriebenen Farbenumschläge mit Alkali und Säure gaben.

$C_{13}H_8O_7$. Ber. C 56.52, H 2.89.
Gef. » 56.61, » 2.94.

Pentabenzoyloxy-biphenylmethylolid krystallisiert in kleinen Schuppen aus Alkohol und Nitrobenzol, Schmp. 259—262° (A. G. Perkin und Nierenstein 257—259°, Nierenstein 260—262°, derselbe 259—260°). Die Elementaranalyse wurde nicht ausgeführt.

Bristol, Chemisches Laboratorium der Universität.

[1]) Diese Berichte **9**, 135 [1876].
[2]) Monatsh. für Chem. **2**, 50 [1881].

319. Curt Gentsch: Über Brenzcatechin-monosulfosäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. Juni 1910.)

Entgegen den Gesetzen über den orientierenden Einfluß zweier Hydroxyl-Substituenten beim Eintritt einer Sulfogruppe in den Benzolkern bezeichnet Cousin[1]) seine Brenzcatechin-sulfosäure, welche beim Sulfieren von Brenzcatechin bei Temperaturen bis 100° entsteht, als eine Orthosäure der Konstitution I.

Cousin vergleicht diese Säure mit der schon früher bekannten, durch Kalischmelze aus Phenoldisulfosäure von Barth[2]) erhaltenen Brenzkatechin-*p*-sulfosäure, für welche die Konstitution II experimentell erwiesen wurde, und erklärt beide Säuren für verschieden. Lediglich dieser Unterschied veranlaßt Cousin, seiner durch direktes Sulfieren entstehenden Säure die einzige sonst noch mögliche, nämlich die Ortho-Konstitution, zuzuweisen.

Als tatsächliche Stütze für die Verschiedenheit der beiden, im übrigen außerordentlich ähnlich reagierenden Säuren bringt Cousin neben dem verschiedenen Aussehen ihrer Salze ausschließlich den Umstand, daß seine Säure ein Bariumsalz mit 4 Molekülen Krystallwasser bildet, während Barth das Bariumsalz seiner Säure wasserfrei beschreibt.

Bei eingehendem Vergleich der beiderseitigen Säurederivate habe ich nicht nur die Ähnlichkeit der von Cousin angeführten Salze in ihrem Aussehen konstatieren können, sondern auch aus der nach Barth dargestellten Brenzcatechin-*p*-sulfosäure ein Bariumsalz erhalten, welches gleichfalls mit 4 Molekülen Krystallwasser krystallisiert.

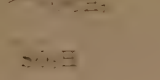
Liegt somit kein sachlicher Grund mehr vor, die Säuren Cousins und Barths für verschieden zu erklären, so erbringe ich den Beweis für ihre Identität dadurch, daß ich die bisherige Brenzcatechin-*o*-sulfosäure durch Methylieren in die entsprechende Dimethoxylbenzol-sulfosäure übergeführt habe. Sowohl das Kaliumsalz dieser Säure, wie auch ihr Chlorid und Amid stimmen mit dem von

---

[1]) Compt. rend. 117, 113 [1893] und Ann. chim. phys. [7], 13, 508—514 [1898].

[2]) Diese Berichte 12, 1260 [1879].

[illegible] des [illegible] Kaliumsalzes [illegible] und Acetal der [illegible] [illegible] der Konstitution



[illegible]

Beim Schütteln von Benzaldehyd mit konzentrierter Natronlauge bei 20° entsteht aber, wie zuerst [illegible] Dieses [illegible] Benzaldehyd-[illegible].

Die Benzaldehyd-[illegible] ist aus der Literatur zu entnehmen.

Experimentelles.

Benzaldehyd-p-sulfosaures Kalium. Durch Kaliumsulfat aus phenolsulfosaurem Kalium nach Barth dargestellt, wurde in siedender Lösung mit der berechneten Menge Chlorbarium umgesetzt und zur Krystallisation gebracht. Das aus zuerst ausscheidendem Benzaldehyd-p-sulfosaurem Barium wird nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten in Form von derben, zu Rosetten vereinigten, rechtwinkligen Prismen oder Nadeln, je nach Konzentration.

[illegible] g Substanz verlieren bei 125° [illegible] g H_2O. [illegible] 1 Mol. [illegible]

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}CHO\\SO_3\end{matrix}\right)_2Ba + 4\,H_2O \quad \text{Ber. } H_2O\ 11{,}94.$$

Das wasserfreie Bariumsalz ist außerordentlich hygroskopisch. Nach Barth [illegible] Krystallisationsgeschwindigkeit [illegible] unter kommen. Ich [illegible] es [illegible] über Schwefelsäure [illegible] es [illegible] wasserfrei [illegible].

Methylierung von [illegible] Benzaldehyd-[illegible]

Kalium.

Benzaldehydsulfosaures Kalium, nach [illegible] durch Schmelzen von Benzaldehyd erhalten, wird mit 2 Mol.-Gew. Ätzkali und überschüssigem Dimethylsulfat bei der heftigen Reaktion in wässrigem Methylalkohol am Rückflußkühler erhitzt, zur Trockne gedampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Unter Zusatz von Kryptosulfit wird zur Entfernung von [illegible] SO_2 angesäuert, das abgeschiedene Öl abgenommen und die Lösung mit Pottasche neutralisiert. Nun eingedampft und mit Alkohol extrahiert.

[illegible] Diese Berichte **39**, 2778 [1906].

Das so erhaltene dimethylphenylsulfosaure Kalium krystallisiert mit $1^{1}/_{2}$ Molekülen Krystallwasser, gerade so wie das von L. Paul beschriebene veratrolsulfosaure Kalium.

Da die von L. Paul für dieses Salz angegebene Analyse anscheinend infolge einer Verwechslung sowohl in der Brutto-formel wie in den Zahlen auf die berechneten Werte nicht stimmt, sei hier der Analysenbeleg angeführt:

0.4[illegible] g Subst. verloren [illegible] g Krystallwasser, d. i. [illegible]%.

$C_6H_3\begin{matrix}OH\\OH\\SO_3K\end{matrix} + 1^{1}/_{2}H_2O$. Ber. H_2O [illegible].

0.4[illegible] g Subst. gaben 0.1[illegible] g K_2SO_4, d. i. [illegible]% K.

$C_6H_3\begin{matrix}(OH)_2\\SO_3K\end{matrix}$. Ber. K 12.22.

Aus dem so erhaltenen dimethoxybenzolsulfosaurem Kalium wurde mittels PCl_5 das Chlorid und aus diesem das Säureamid dargestellt.

Der Schmelzpunkt des Chlorids liegt bei 74°, der des Säureamids bei 158°, Werte, die mit denen von L. Paul für Veratrolsulfochlorid bezw. -amid angegebenen gut übereinstimmen.

Hierdurch ist die Identität beider Sulfosäuren endgültig erwiesen.

320. Emil Fischer, Helmuth Scheibler und Reinhart Groh: Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. V. Optisch-aktive β-Amino-β-phenyl-propionsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

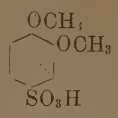
(Eingegangen am 24. Juni 1910.)

In der letzten Mitteilung[1]) wurde die wechselseitige Umwandlung von aktiver β-Oxybuttersäure in β-Chlorbuttersäure geschildert. Da bei diesen Vorgängen keine Waldensche Umkehrung nachweisbar war, so sprachen wir die Absicht aus, die Versuche auf die β-Aminobuttersäure auszudehnen. Da aber die Herstellung der aktiven Formen dieser Aminosäure einige Schwierigkeiten machte, die wir erst in der letzten Zeit durch Spaltung des Methylesters mit Camphersulfosäure überwinden konnten, so haben wir es vorgezogen, zunächst die β-Amino-β-phenyl-buttersäure im gleichen Sinne zu untersuchen. Sie ist bisher nur in der racemischen Form bekannt, aber sie läßt sich als Formylverbindung durch Chinidin und Chinin leicht in die optisch-aktiven Formen spalten. Wir glauben, beide in reinem Zu-

---

[1]) E. Fischer und H. Scheibler, diese Berichte **42**, 1210 [1909].

L. Paul[1]) beschriebenen Kaliumsalz, Chlorid und Amid der Veratrolsulfosäure der Konstitution



überein.

Beim Sulfieren von Brenzcatechin mit konzentrierter Schwefelsäure bis zu 100° entsteht also die zuerst von Barth beschriebene Brenzcatechin-*p*-sulfosäure.

Die Brenzcatechin-*o*-sulfosäure Cousins ist aus der Literatur zu streichen.

Experimentelles.

Brenzcatechin-*p*-sulfosaures Kalium, durch Kalischmelze aus phenoldisulfosaurem Kalium nach Barth dargestellt, wurde in wäßriger Lösung mit der äquivalenten Menge Chlorbarium umgesetzt und zur Krystallisation gebracht. Das sich zuerst ausscheidende brenzcatechin-*p*-sulfosaure Barium wird nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten in Form von derben, zu Rosetten vereinigten, rechtwinkligen Prismen oder Nadeln, je nach Konzentration.

0.7535 g Sbst. verloren bei 125° 0.0899 g H_2O, d. i. 11.93%.

$$\left(C_6H_3\begin{matrix}(OH)_2\\SO_3\end{matrix}\right)_2 Ba + 4\,aq.\quad \text{Ber. } H_2O\ 12.26.$$

Das wasserfreie Bariumsalz ist außerordentlich hygroskopisch. Daß Barth den Krystallwassergehalt übersehen hat, dürfte vielleicht daher kommen, daß er das Salz im Exsiccator über Schwefelsäure krystallisieren ließ, wobei es anscheinend bereits wasserfrei wurde.

Methylierung von Cousins brenzcatechinsulfosaurem Kalium.

Brenzcatechinsulfosaures Kalium, nach Cousin durch Sulfieren von Brenzcatechin erhalten, wird mit 2 Mol.-Gew. Ätzkali und überschüssigem Jodmethyl bis zur neutralen Reaktion in wäßrigem Methylalkohol am Rückflußkühler erhitzt, zur Trockne gedampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Unter Zusatz von Kupfersulfat wird zur Entfernung von Jod SO_2 eingeleitet, das abgeschiedene Cu_2J_2 abgesaugt und die Lösung mit Pottasche neutralisiert. Nach Abdampfen wird mit Alkohol extrahiert.

---

[1]) Diese Berichte **39**, 2778 [1906].

Die Substanz schmilzt nicht scharf; sie wird bei 125° (korr.) weich und schmilzt bei 128—129° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Aus warmem Wasser krystallisiert sie in langen, konzentrisch verwachsenen Prismen, die bei langsamer Ausscheidung meßbare Größe erreichen. In Methyl- und Äthylalkohol, Essigester und Aceton ist sie zumal in der Wärme leicht löslich, dagegen schwer löslich in Äther und Benzol, so gut wie unlöslich in Petroläther.

Formyl-*d*-β-Amino-β-phenyl-propionsäure.

Die Spaltung des Racemkörpers gelingt mit Hilfe von Chinidin und Chinin, und zwar liefert das Chinidinsalz die rechtsdrehende und das Chininsalz die linksdrehende Komponente. Es ist vorteilhaft, zuerst das Chinidinsalz herzustellen und als Lösungsmittel Methylalkohol zu verwenden.

50 g Racemkörper werden mit 94 g krystallalkoholhaltigem Chinidin ($C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_2H_5.OH$) in 400 ccm kochendem Methylalkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich bald das Salz in langen Nadeln ab, die nach 15-stündigem Stehen bei 0° abgesaugt und mit kaltem Methylalkohol gewaschen werden. Ausbeute 61 g. Eine Probe des Salzes gab eine Formylverbindung, die in 10-prozentiger alkoholischer Lösung $[\alpha]_D^{20} = +110.1°$ zeigte. Jetzt wurde das Chinidinsalz noch zweimal aus der 7-fachen Gewichtsmenge Methylalkohol umkrystallisiert. Dabei stieg die Drehung der Formylverbindung auf +114.4° beziehungsweise +115.2°. Bei diesem zweimaligen Umlösen ging etwa 1/3 des Chinidinsalzes verloren. Weiteres Umkrystallisieren hat wenig Zweck mehr.

Zur Gewinnung der freien Formylverbindung wurden 40 g Chinidinsalz in etwa 200 ccm Äthylalkohol warm gelöst, abgekühlt, 80 ccm wäßrige *n*. Natronlauge zugegeben und der Alkohol unter vermindertem Druck bei etwa 20° abgedampft. Die etwa 40 ccm betragende Lösung wurde von dem ausgeschiedenen Chinidin abfiltriert und mit 19 ccm 5-*n*. Salzsäure angesäuert. Die Formylverbindung krystallisierte bald und wurde nach 1-stündigem Stehen bei 0° abgesaugt. Die Ausbeute betrug 13.3 g oder 53 % der Theorie.

Zur Reinigung wurde aus der dreifachen Menge siedendem Wasser umkrystallisiert, wobei nach guter Kühlung 90 % ausfielen. Dieses Präparat diente nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure für Analyse und optische Bestimmung.

0.2060 g Sbst.: 0.4685 g CO_2, 0.1077 g H_2O. — 0.1746 g Sbst.: 10.6 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (12°, 768 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N$ (193.1). Ber. C 62.14, H 5.74, N 7.25.
Gef. » 62.03, » 5.85, » 7.29.

Die Substanz erweicht bei 138° (korr.) und schmilzt bei 142—143° (korr.). Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie beim Racem-

[illegible] in Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur [illegible]. Beim Erhitzen der gesättigten, wässrigen Lösung fällt die in Kugeln und Kugelaggregaten, die aus dünnen nervenähnlichen, wirrverlaufenden Fasern, bestehenden Nadeln [illegible].

0.[illegible] g Substanz gelöst in Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung [illegible] g; d_4^{20} = [illegible]. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° im Natriumlichte [illegible]° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +113.2^\circ \ (\pm 0.2^\circ) \ \text{(in Alkohol)}.$$

[illegible] Substanz gelöst in Chloroform. Gesamtgewicht der Lösung [illegible] g; d_4^{20} = [illegible]. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° im Natriumlichte [illegible]° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +113.4^\circ \ (\pm 0.2^\circ) \ \text{(in Chloroform)}.$$

[illegible] Substanz gelöst in [illegible]. Gesamtgewicht der Lösung [illegible] g; d_4^{20} = [illegible]. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° im Natriumlichte 2.63° ± 0.02° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +113.4^\circ \ (\pm 0.2^\circ) \ \text{(in Alkohol)}.$$

[illegible]-1-[illegible]-1-phenyl-[illegible]-propylamin.

Aus der bei der Spaltung entstehenden Mutterlauge des krystallisierten [illegible] wurde die freie 1-Verbindung, in der gleichen Weise isoliert, wie es bei der d-Verbindung beschrieben ist. Die so gewonnenen 27 g Rohprodukt wurden mit 30 g [illegible] in [illegible] unter Zusatz von 4 Liter Wasser und 1 Liter Alkohol warm gelöst. Nach [illegible] wurde [illegible] 1-Verbindung [illegible] mit kaltem Wasser gewaschen. Nach [illegible] Trocknen bei Zimmer und [illegible] Lösungsmittel wurde die gesamte Drehung der beim Ausziehen — 112.4° und aus dem weiteren zweimaligen Umkrystallisieren des Salzes auf — 111.8° und aus dem zweimaligen zweimaligen Umkrystallisieren schließlich auf — 113.4°.

Die Analyse von der Pikrinverbindung zeigt, aus Wasser umkrystallisiert.

[illegible] g Subst. [illegible] g CO₂, [illegible] g H₂O. — [illegible] Subst. [illegible] ccm N über Quecksilber [illegible] Torr.

[illegible] Ber. [illegible] H [illegible] N [illegible]
Gef. » 62.07, » 5.84, » 7.98.

Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform waren identisch mit der beim Antipoden. Die optische Bestimmung diente die normal aus Wasser umkrystallisierte Substanz.

[illegible] Subst. gelöst in absolutem Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung [illegible] g; d_4^{20} = [illegible]. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° im Natriumlichte [illegible]° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -114.4^\circ \ (\pm 0.2^\circ).$$

d-β-Amino-β-phenyl-propionsäure.

Zur Hydrolyse wurde die Formylverbindung von $[\alpha]_D^{20} = +115.2^0$ mit der 10-fachen Menge 10-prozentiger Salzsäure 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann die Lösung unter stark vermindertem Druck zur Trockne verdampft, das zurückbleibende Hydrochlorid[1]) in wenig warmem Wasser gelöst und die Flüssigkeit in einer Schale über Natronkalk im Vakuumexsiccator völlig verdunstet. Durch Lösen in der 5-fachen Menge kaltem, trocknem Methylalkohol und Fällen mit trocknem Äther erhält man das neutrale Hydrochlorid als farblose Nadeln in einer Ausbeute von etwa 90 % der Theorie. Seine Lösung in wenig Wasser wurde mit der berechneten Menge *n*.-Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbade in der Platinschale stark eingeengt. Schon in der Wärme begann die Krystallisation der Aminosäure. Nach 15-stündigem Stehen bei 0° wurde abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. 1 g Formylverbindung gab 0.70 g Aminosäure oder 82 % der Theorie.

Zur völligen Reinigung wurde sie in der 40-fachen Menge siedendem Wasser gelöst. Sie krystallisiert daraus langsam in gut ausgebildeten, ziemlich dicken Tafeln, die vom Racemkörper leicht zu unterscheiden sind. Hr. Dr. R. Nacken, Assistent am mineral.-petrogr. Institut der Universität Berlin, hatte die Güte, sie zu untersuchen und mit dem später beschriebenen optischen Antipoden zu vergleichen. Er machte uns darüber folgende Mitteilung:

»Die Krystalle sind optisch zweiachsig, spaltbar, pyroelektrisch, wahrscheinlich triklin-hemiedrisch, wahrscheinlich gewendete Formen. Die Krystalle ließen genaue Messungen nicht zu, da sie infolge zu schnellen Wachsens unvollständig ausgebildet waren.«

Nach 15-stündigem Stehen bei 0° waren 63 % auskrystallisiert. Eine zweite Krystallisation von 28 % wurde nach dem Einengen unter vermindertem Druck erhalten.

Für die Analyse war im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1833 g Sbst.: 0.4383 g CO_2, 0.1110 g H_2O. — 0.1571 g Sbst.: 11.0 ccm N über 33-proz. KOH (12°, 772 mm).

$C_9H_{11}O_2N$ (165.1). Ber. C 65.41, H 6.71, N 8.49.
Gef. » 65.21, » 6.77, » 8.45.

Die Substanz schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 234—235° (korr.) unter Zersetzung, während eine gleichzeitig untersuchte Probe des Racemkörpers den Zersetzungs- und Schmelzpunkt 229° (korr.) zeigte. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer

[1]) Vergl. hierzu die Beobachtungen von Posner über die beiden Hydrochloride des Racemkörpers. Diese Berichte **38**, 2321 [1905].

und in warmem Alkohol auch ein wenig löslich; sie wird deshalb nur aus der konzentrierten, wäßrigen Lösung durch Alkohol abgeschieden.

Das Drehungsvermögen in wäßriger oder salzsaurer Lösung ist ziemlich gering und der Sinn der Drehung verschieden.

0.0637 g Sbst., gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 5.8598 g. $d_4^{20} = 1.002$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.15° (± 0.02°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +6.9^\circ \ (\pm 1^\circ).$$

Wegen der großen Verdünnung, die durch die geringe Löslichkeit bedingt war, ist der Wert recht ungenau.

Die salzsaure Lösung ist linksdrehend.

0.1159 g Sbst., gelöst in *n.*-Salzsäure. Gesamtgewicht der Lösung 1.2276 g. $d_4^{20} = 1.019$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.13° (± 0.02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -1.3^\circ \ (\pm 0.2^\circ) \text{ (in salzsaurer Lösung).}$$

Zur optischen Prüfung eignet sich besser die nach links drehende Lösung in *n.*-Natronlauge. Für die folgenden Bestimmungen dienten 2 Präparate verschiedener Darstellung, die einmal aus der 40-fachen Menge Wasser umkrystallisiert waren.

0.1278 g Sbst., gelöst in *n.*-Natronlauge. Gesamtgewicht der Lösung 1.3719 g. $d_4^{20} = 1.056$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.89° (± 0.02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -9.1^\circ \ (\pm 0.2^\circ) \text{ (in } n.\text{-Natronlauge).}$$

0.1481 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.4875 g. $d_4^{26} = 1.053$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 26° und Natriumlicht 0.92° (± 0.02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{26} = -8.8^\circ \ (\pm 0.2^\circ).$$

Um die optische Reinheit der Aminosäure zu prüfen, haben wir eine Probe des ersten Präparats [$(\alpha)_D^{20} = -9.1^\circ$] durch Erhitzen mit Ameisensäure in die Formylverbindung zurückverwandelt und diese mikropolarimetrisch untersucht.

0.0210 g Sbst., gelöst in absolutem Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung 0.2032 g. $d_4^{20} = 0.824$. Drehung im ½-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 4.83° (± 0.02°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +113.4^\circ \ (\pm 0.4^\circ).$$

Die Drehung war also fast die gleiche wie die des Ausgangsmaterials ($[\alpha]_D^{20} = +115.2^\circ$).

l-β-Amino-β-phenyl-propionsäure.

Die Darstellung aus der Formylverbindung von $[\alpha]_D^{20} = -114.4^0$ war die gleiche wie bei dem Antipoden. Zur Analyse und optischen Untersuchung diente ein einmal aus der 40-fachen Menge Wasser umkrystallisiertes Präparat.

0.1735 g Sbst.: 0.4156 g CO_2, 0.1018 g H_2O. — 0.1706 g Sbst.: 12.9 ccm N (25°, 761 mm).

$C_9H_{11}O_2N$ (165.1). Ber. C 65.41, H 6.71, N 8.49.
Gef. » 65.33, » 6.56, » 8.50.

Die Substanz wurde ebenfalls in großen Krystallen erhalten. Sie zeigte in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeit keinen Unterschied von dem Antipoden. Für die optische Untersuchung dienten auch hier die Lösungen in Wasser, *n*.-Salzsäure und *n*.-Natronlauge. Die Unterschiede von den bei der *d*-Verbindung gefundenen Werten liegen innerhalb der Beobachtungsfehler.

0.0634 g Sbst., gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 6.3412 g. $d_4^{25} = 1.002$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 25° und Natriumlicht 0.15° (± 0.02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{25} = -7.5^0 \ (\pm 1^0).$$

0.1501 g Sbst., gelöst in *n*.-Salzsäure. Gesamtgewicht der Lösung 1.4869 g. $d_4^{25} = 1.019$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 25° und Natriumlicht 0.13° (± 0.09°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{25} = +1.3^0 \ (\pm 0.2^0).$$

0.1274 g Sbst., gelöst in *n*.-Natronlauge. Gesamtgewicht der Lösung 1.2506 g. $d_4^{24} = 1.053$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 24° und Natriumlicht 0.96° (± 0.02°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{24} = +8.9^0 \ (\pm 0.2^0).$$

Beim nochmaligen Umkrystallisieren blieb der Wert der letzten Drehung unverändert.

Die wäßrige Lösung der Aminosäure löst beim Kochen gefälltes Kupferoxyd mit blauer Farbe. Da aber der Vorgang schwer zu Ende geht, so stellt man das Kupfersalz besser in der von Posner[1]) für den Racemkörper angegebenen Weise dar durch Zusatz der berechneten Menge Kupferacetatlösung zur heißen wäßrigen Lösung der Aminosäure. Es scheidet sich wegen seiner geringen Löslichkeit bald in tafel- oder spießförmigen Krystallen ab, und die Mutterlauge gibt beim Einengen auf dem Wasserbad eine zweite erhebliche Krystallisation, so daß die Ausbeute fast quantitativ ist.

---

[1]) Diese Berichte 38, 2322 [1905].

d- und *l*-β-Amino-β-phenyl-propionsäureäthylester.

Für ihre Darstellung verwendet man am bequemsten direkt die Formylverbindungen. 4.7 g, entsprechend 4.0 g Aminosäure, werden mit 50 ccm 10-prozentiger Salzsäure 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht; dann wird die Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der krystallinische Rückstand in der bekannten Weise mit der 5-fachen Menge Alkohol und gasförmiger Salzsäure verestert. Die Esterhydrochloride sind in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisieren zuweilen in der Kälte in Nadeln. Es ist aber ratsam, die alkoholische Lösung unter geringem Druck zu verdampfen, den Rückstand in Wasser zu lösen, in der Kälte mit Alkali zu übersättigen, die ölig ausgeschiedenen Ester auszuäthern und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat unter vermindertem Druck zu destillieren. Die Ausbeute an destilliertem Ester betrug bei dem einen Versuch 3.4 g oder 72% der Theorie. Die Ester sieden unter 13 mm Druck bei ungefähr 155° (korr.).

Zur Analyse und optischen Untersuchung wurde nochmals fraktioniert. Analysiert ist nur der *l*-Aminosäureester.

0.1416 g Sbst.: 0.3553 g CO_2, 0.0998 g H_2O. — 0.1727 g Sbst.: 10.4 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (13.5°, 757 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N$ (193.1). Ber. C 68.36, H 7.83, N 7.26.
Gef. » 68.43, » 7.88, » 7.08.

Der Ester ist ein dickflüssiges Öl von nur schwachem Geruch. $d_4^{24} = 1.063$.

Der *d*-β-Amino-β-phenylpropionsäureester ist rechtsdrehend. Für die optische Untersuchung diente ein aus der Formylverbindung von $[\alpha]_D^{20} = +115.2°$ dargestelltes Präparat.

Drehung im 1-dm-Rohr bei 24° und Natriumlicht 14.60° (± 0.02°) nach rechts. $d_4^{24} = 1.063$. Mithin

$$[\alpha]_D^{24} = +13.74° \ (\pm 0.02°).$$

Diese Zahl ist nur als ein Minimalwert anzusehen, da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß bei der Darstellung eine teilweise Racemisierung stattfindet.

Der *l*-Aminosäureester war aus teilweise racemischer Formylverbindung von $[\alpha]_D^{20} = -70.3°$ dargestellt und hatte infolgedessen ein entsprechend kleineres Drehungsvermögen.

Drehung im ½-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 4.3° (± 0.02°) nach links. $d_4^{20} = 1.063$. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -8.09° \ (\pm 0.04°).$$

Umwandlung von *d*-β-Amino-β-phenyl-propionsäure in *l*-β-Oxy-β-phenyl-propionsäure.

0.8 g *d*-Aminosäure von $[\alpha]_D = -8.8^0$ (in *n*.-Natronlauge) wurde in 6.7 ccm *n*.-Schwefelsäure (1.3 Mol.) gelöst, auf 0° abgekühlt und mit einer Lösung von 0.45 g Natriumnitrit (1.3 Mol.) in wenig Wasser im Laufe von 2 Stunden allmählich unter dauernder Kühlung mit Eis versetzt. Bald begann eine deutliche Stickstoff-Entwicklung, und es fiel ein grünliches Öl aus. Nachdem die Flüssigkeit noch 1 Stunde bei 0° und dann 1 Stunde bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde sie mit 0.5 ccm 5-*n*. Schwefelsäure versetzt und nach ½ Stunde ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der ölige Rückstand mit *n*.-Natriumcarbonatlösung unter Schütteln solange versetzt, bis die Reaktion alkalisch blieb. Das ungelöste Öl, das im Geruch an Styrol erinnerte, wurde ausgeäthert. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit fiel ebenfalls ein dunkelgelbes Öl (0.12 g) aus, und das durch Tierkohle geklärte Filtrat enthielt nun die Oxysäure in ziemlich reinem Zustand. Sie wurde ausgeäthert und erstarrte nach Verjagen des Äthers beim Reiben bald zu einer fast farblosen Krystallmasse. Ausbeute nach dem Trocknen über Schwefelsäure 0.37 g. Durch Umkrystallisieren aus 8 ccm heißem Benzol wurden daraus nach 15-stündigem Stehen in Eis 0.32 g wiedergewonnen. Die Ausbeute an reiner Oxysäure betrug also nur 40 % der Theorie. Über die Natur der beiden Nebenprodukte können wir nichts bestimmtes sagen.

Zur Analyse wurde bei 76° und etwa 15 mm Druck über Paraffin getrocknet.

0.1592 g Sbst.: 0.3784 g CO_2, 0.0870 g H_2O.

$C_9H_{10}O_3$ (166.1). Ber. C 65.02, H 6.07.
Gef. » 64.81, » 6.11.

0.1292 g Sbst. Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 1.2756 g. $d_4^{27} = 0.829$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 27° und Natriumlicht 0.27° (± 0.02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{27} = -3.2^0 \ (\pm 0.2^0) \text{ (in Alkohol).}$$

Bei der Wiederholung des gleichen Versuchs, wobei jedoch statt *n*.-Schwefelsäure *n*.-Salzsäure angewandt wurde, war das Resultat das gleiche, denn das Drehungsvermögen der ebenfalls aus Benzol krystallisierten Oxysäure betrug hier $[\alpha]_D^{27} = -3.1^0$ (± 0.2°). Beim Umkrystallisieren aus Wasser stieg das Drehungsvermögen auf $[\alpha]_D^{25} = -3.3^0$ (± 0.2°).

Da Mc Kenzie und Humphries (l. c.) für die reine Säure $[\alpha]_D^{20} = -18.9^0$ fanden, so enthielt unser Präparat nur 18 % der aktiven Substanz. Dementsprechend war auch der Schmelzpunkt un-

genau. Es sinterte bei 93° und schmolz von 96—98°, während als Schmelzpunkte der reinen aktiven Säure und des Racemkörpers 115—116° bezw. 93° angegeben sind.

Umwandlung von *l*-β-Amino-β-phenyl-propionsäure in *d*-β-Oxy-β-phenyl-propionsäure.

0.8 g *l*-Aminosäure von $[\alpha]_D^{25} = +8.9°$ (in *n*.-Natronlauge) wurde ebenso wie bei dem Antipoden mit Schwefelsäure und Natriumnitrit behandelt, sofort von dem abgeschiedenen Öl abfiltriert und die wäßrige Lösung nach dem Klären mit Tierkohle ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben 0.35 g Oxysäure, die aus Benzol umkrystallisiert wurde.

0.1351 g Sbst.: 0.3224 g CO_2, 0.0743 g H_2O.

$C_9H_{10}O_3$ (166.1). Ber. C 65.02, H 6.07.
Gef. » 65.08, » 6.15.

0.1062 g Sbst., gelöst in absolutem Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung 1.0650 g. $d_4^{25} = 0.829$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 25° und Natriumlicht 0.22° (± 0.02°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{25} = +2.7° (\pm 0.2°).$$

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol fanden wir

$$[\alpha]_D^{26} = +3.2° (\pm 0.4°).$$

Das Präparat sinterte bei 93° und schmolz von 94—95°.

Verwandlung von *d*-β-Amino-β-phenyl-propionsäure-äthylester in *l*-β-Oxy-β-phenyl-propionsäure.

2.5 g *d*-Aminosäureester von $[\alpha]_D^{24} = +14.60°$ wurden in 15.5 ccm (1.2 Mol.) *n*.-Schwefelsäure gelöst, auf —10° abgekühlt und im Laufe von 2 Stunden tropfenweise mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 1.1 g Natriumnitrit (1.2 Mol.) versetzt. Während der Operation wurde die Temperatur dauernd auf —10° bis —5° gehalten. Es setzte bald eine ziemlich lebhafte Stickstoff-Entwicklung ein. Zum Schluß wurde noch 1 Stunde bei 0° und dann 1 Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt, das abgeschiedene Öl ausgeäthert, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers bei etwa 0.3 mm Druck destilliert. Gegen 111—114° gingen 1.92 g über, während ein braun gefärbter Rückstand blieb. Das Destillat war ein Gemisch von β-Oxy-β-phenylpropionsäureester und Zimtsäureester, die sich durch Fraktionieren nicht von einander trennen ließen. Deshalb wurde mit 20 ccm *n*.-Natronlauge (etwa 2 Mol.) durch 4-stündiges Schütteln bei Zimmertemperatur verseift, die fast klare Lösung nach dem Filtrieren mit 5 ccm 5-*n*. Schwefelsäure angesäuert und nach

½-stündigem Stehen bei 0° die auskrystallisierte Zimtsäure (0.18 g, Schmp. 133°) abfiltriert. Das Filtrat wurde ausgeäthert und hinterließ beim Eindampfen 1.45 g farblose Oxysäure, die beim Reiben bald krystallisierte. Durch Umkrystallisieren aus der 20-fachen Menge Benzol wurde das Rohprodukt von einem noch anhaftenden, in warmem Wasser schwer löslichen Öl befreit und so 1.36 g oder 63 % der Theorie reine Oxysäure erhalten.

Zur Analyse wurden 1.22 g nochmals aus der 30-fachen Menge Benzol umkrystallisiert und 1.18 g zurück erhalten.

0.1715 g Sbst.: 0.4073 g CO_2, 0.0960 g H_2O.

$C_9H_{10}O_3$ (166.1). Ber. C 65.02, H 6.07.
Gef. » 64.77, » 6.26.

0.1104 g Sbst., gelöst in absolutem Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung 1.1003 g. $d_4^{22} = 0.829$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 22° und Natriumlicht 0.30° (± 0.02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{22} = -3.6^0 \ (\pm 0.2^0).$$

Das nochmals aus Benzol umkrystallisierte Präparat besaß das gleiche Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D^{22} = -3.5^0 \ (\pm 0.2^0).$$

Eine Steigerung der Drehung konnte aber durch langsames Auskrystallisieren aus der 15-fachen Menge Wasser erzielt werden, wobei die Hauptmenge in der Mutterlauge blieb.

0.1214 g Sbst., gelöst in absolutem Alkohol. Gesammtgewicht 1.2107 g. $d_4^{27} = 0.829$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 27° und Natriumlicht 0.53° (± 0.02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{27} = -6.4^0 \ (\pm 0.2^0).$$

Aus *l*-β-Amino-β-phenylpropionsäureäthylester, der zum Teil racemisch war und $[\alpha]_D^{20} = -8.09^0$ hatte, wurde in der gleichen Weise *d*-β-Oxy-β-phenylpropionsäure dargestellt und optisch untersucht.

0.0783 g Sbst.. gelöst in absolutem Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung 1.5515 g. $d_4^{20} = 0.812$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.11° (± 0.02°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +2.7^0 \ (\pm 0.2^0).$$

321. Karl Löffler: Über eine neue Bildungsweise primärer und sekundärer Amine aus Ketonen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1910.)

Während man bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aldehyde bekanntlich die Aldehyd-ammoniake erhält, tritt die Bildung der entsprechenden Keton-ammoniake bei der Einwirkung von Ammoniak auf Ketone nach den bisher gemachten Beobachtungen nicht ein. Andererseits erhält man nach den Untersuchungen von R. Stoermer und Viktor Freiherr v. Lepel[1]) bei der Einwirkung von Methylamin in alkoholischer Lösung auf Aldehyde und nachfolgender Reduktion der so entstandenen Kondensationsprodukte sekundäre Amine.

Die gleiche Reaktion tritt nun, wie aus dieser Arbeit hervorgeht, auch bei den Ketonen ein und zwar ohne daß man es dabei nötig hat, Kondensationsprodukte zu isolieren. Man kann sich den Vorgang nun so denken, daß man einmal annimmt, es entstehen durch Addition von sekundären Aminen resp. Ammoniak an Ketone zunächst in Alkohol lösliche Ketonammoniake,

$$\begin{matrix} X_1 \\ X_2 \end{matrix}\!\!>\!CO + NH_2.R = \begin{matrix} X_1 \\ X_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ NH.R \end{matrix},$$

aus denen dann bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf die alkoholische Lösung, also durch das gebildete Natriumalkoholat, Wasser entzogen wird, und daß die so in statu nascendi gebildeten Imine durch den gleichfalls in statu nascendi wirkenden Wasserstoff sofort zu den entsprechenden Aminen reduziert werden:

$$\underset{\text{I.}}{\begin{matrix} X_1 \\ X_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ NH.R \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{II.}}{\begin{matrix} X_1 \\ X_2 \end{matrix}\!\!>\!C:N.R} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{III.}}{\begin{matrix} X_1 \\ X_2 \end{matrix}\!\!>\!CH-NH.R},$$

oder man kann annehmen, daß aus Ammoniak resp. den Aminen und Ketonen in Gegenwart von Natriumalkoholat direkt Wasser abgespalten wird, und dann die so entstehenden Imine (II) sofort reduziert werden.

Welcher dieser beiden Vorgänge den Tatsachen entspricht, läßt sich natürlich nicht entscheiden, bevor Keton-ammoniake als solche isoliert sind. Auf jeden Fall muß man aber annehmen, daß die Imine als Zwischenprodukte gebildet werden.

Im vorliegenden Falle handelte es sich lediglich um die Gewinnung einiger primärer und sekundärer Amine aus Ketonen nach

[1]) Diese Berichte **29**, 2110 [1896].

dieser Methode, deren Bildung im allgemeinen eine recht befriedigende (40—60%) ist. Es wurden auf diese Weise bereits gewonnen:

Isopropyl-Amin aus Aceton und Ammoniak. Diisopropyl-amin aus Aceton und Ammoniak. 2-Amino-*n*-pentan aus Methylpropylketon und Ammoniak. *N*-Methyl-2-amino-*n*-butan aus Methyläthylketon und Methylamin. *N*-Methyl-2-amino-*n*-pentan aus Methylpropylketon und Methylamin. *N*-Methyl-3-amino-*n*-hexan aus Äthylpropylketon und Methylamin. *N*-Methyl-4-amino-*n*-heptan aus Dipropylketon und Methylamin. *N*-Methyl-2-phenylamino-propan aus Benzylmethylketon und Methylamin. *N*-Methyl-amino-cyclo-heptan aus Suberon und Methylamin.

Die experimentellen Durchführungen dieser Arbeiten sind zum Teil in dieser, zum Teil in der nachstehenden Abhandlung wiedergegeben. Versuche sind im Gange, Ketonsäuren und Ketonsäureester nach derselben Methode in Aminosäuren resp. Aminoalkohole überzuführen.

Experimentelles.

Darstellung von Isopropylamin und Diisopropylamin aus Aceton und Ammoniak.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton und Reduktion der gebildeten Reaktionsprodukte entstehen neben höher siedenden Basen (wahrscheinlich die Reduktionsprodukte der Heinzschen Basen, die noch nicht näher untersucht wurden) zwei Basen gleichzeitig, nämlich: Isopropylamin und Diisopropylamin. Die Bildung des letzteren erklärt sich folgendermaßen: Das primär entstehende Isopropylamin wirkt als primäres Amin auf noch unverändertes Aceton unter Bildung des Imins ein:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO + H_2N.CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C:N.CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

$$\xrightarrow{H_2} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.NH.CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix},$$

welches nun durch den nascierenden Wasserstoff in Diisopropylamin verwandelt wird.

80 g Aceton wurden mit 260 g einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol vermischt; dabei tritt keine merkliche Wärmetönung ein. Nach einwöchentlichem Stehen wurde die Mischung in drei Portionen der Ladenburgschen Reduktion unterworfen. Die kalte alkoholische Lösung wurde in dickem Strahl auf 30 g vorher erwärmtes Natrium fließen gelassen. Nach vollkommener Lösung des Natriums wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol mit der Base aus einem kochenden Wasserbade abdestilliert. Das Destillat, das stark basisch reagierte, wurde mit Salzsäure neutralisiert und zur

Trockne verdampft. Aus dem zerfließlichen Rückstand wurde die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und aus einem kochenden Wasserbade abdestilliert. Die übergegangene farblose Base wurde durch mehrstündiges Kochen über metallischem Calcium getrocknet und dann fraktioniert destilliert. Ausbeute ca. 12 g.

Sdp. 1. Frakt. 30—34°, 2. Frakt. 34—80°, 3. Frakt. 80—83°.

Nach mehrfachem Destillieren der ersten Fraktion wurde eine Base vom konstanten Sdp. 32—32½° bei 762 mm erhalten, die sich als Isopropylamin erwies. Siedepunkt nach Brühl (32—33.5°, 762 mm), $d_{18} = 0.6899$; angegeben $d_{18} = 0.690$.

Das salzsaure Salz ist zerfließlich und wurde nicht näher untersucht.

Das Platinsalz fällt erst aus konzentrierter Lösung in schönen Schüppchen aus; in wenig heißem Wasser läßt es sich umkrystallisieren und bildet dann goldglänzende Schüppchen, die bei 229—230° unter Aufschäumen und beginnender Zersetzung schmelzen.

Nach Skraup und Wiegemann[1]) bei 227—228°.

0.1487 g Sbst.: 0.0546 g Pt.

$(C_3H_9N, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 36.91. Gef. Pt 36.72.

Das Goldsalz scheidet sich beim Eindunsten seiner Lösung im Vakuum erst in stark konzentrierter Lösung aus und bildet dann verwachsene Blättchen; an der Luft getrocknet, schmelzen diese bei 72—73°; im Vakuum getrocknet bei 140°. Dieses Salz enthält 1 Mol. Wasser, und es ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Angaben über den Schmelzpunkt dieses Salzes so stark differieren. Denn Skraup[2]) gibt 72—73° als Schmelzpunkt an, genau so, wie ich bei dem wasserhaltigen Salze gefunden habe, während Julius Tafel und Gottfried Fenner[3]) 131—135° als Schmelzpunkt angeben. Ersterer hatte demnach das Hydrat vor sich, und letztere dürften das noch nicht vollkommen getrocknete Salz in Händen gehabt haben.

0.1201 g Sbst. verloren nach 20-stündigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 0.0049 g Wasser.

0.1201 g Sbst.: 0.0568 g Au.

$C_3H_{10}N, AuCl_4 + H_2O$. Ber. H_2O 4.32, Au 47.28.
Gef. » 4.08, » 47.27.

Diisopropyl-amin.

Die Base läßt sich durch mehrfache fraktionierte Destillation aus der bei 80—84° siedenden Fraktion gewinnen; auch aus der mittleren Fraktion 32—80°, die aus einem Gemisch von Isopropylamin und Diisopropylamin besteht, kann man letztere mit Hilfe des Nitrosamins gewinnen. Dieses scheidet sich nicht sofort beim Zusatz von Nitrit

[1]) Skraup und Wiegmann, Monatsh. f. Chem. **10**, 112.
[2]) Diese Berichte **32**, 3226 [1899]. [3]) Monatsh. f. Chem. **10**, 112.

zur salzsauren Lösung aus, sondern erst nach längerem Erwärmen; es bildet dann ein gelbliches, obenauf schwimmendes Öl, das nach dem Erkalten zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Diese, aus Äther umkrystallisiert und auf dem Tonteller getrocknet, bildet schöne Nädelchen, die bei 45—46° schmelzen, also genau den Schmelzpunkt zeigen, den I. Bewad[1]) für das Nitroso-diisopropylamin angibt. Aus dem Nitrosamin wurde die Base mit Salzsäure regeneriert. Sie siedet bei 82—83.5° (83.5—84°, 742 mm)[4]), ist leicht beweglich, farblos, riecht schwach ammoniakalisch und zieht energisch Kohlensäure aus der Luft an.

$d_{15} = 0.7222$ (angegeben von Siersch[2]) 0.722 bei 22°).

Das salzsaure Salz fällt beim Zufügen von alkoholischer Salzsäure zur trocknen ätherischen Lösung der Base in weißen Nädelchen aus. Diese, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schmelzen bei 212—213°; angegeben bei 213—215°[3]).

Das Goldsalz fällt erst in konzentrierter Lösung in feinen Lamellen aus, die von zusammengewachsenen Nadeln gebildet werden: an der Luft getrocknet, schmelzen sie bei 169—170°.

0.1922 g Sbst.: 0.0860 g Au.

Ber. Au 44.69. Gef. Au 44.74.

2-Amino-pentan.

Das 2-Aminopentan, das bereits von mehreren Forschern[4]) nach verschiedenen Methoden dargestellt worden ist, läßt sich gleichfalls nach der neuen Methode aus Methyl-propylketon gewinnen.

370 g einer unter 0° gesättigten Lösung von trocknem Ammoniak (300 g Alkohol, 70 g Ammoniak) wurden mit 50 g Methylpropylketon gemischt. Dabei tritt keine wahrnehmbare Wärmetönung ein. Nach 3—4-tägigem Stehen wurde die Mischung in drei Portionen der Ladenburgschen Reduktion unterworfen, die in gleicher Weise durchgeführt wurde, wie früher angegeben ist (150 ccm Mischung + 30 g Natrium). Nach vollkommener Lösung des Natriums wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol mit der Base abdestilliert, dieses Destillat mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft. Das salzsaure Salz wurde aus absolutem Alkohol und Aceton umkrystallisiert, um es von dem nur in minimaler Menge vorhandenen Chlorammonium zu trennen. Aus dem salzsauren Salze wurde die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und abdestilliert. Nach dem Trocknen über festem Kali im geschlossenen Rohr siedet sie bei 89.5—91° und 752 mm.

---

[1]) I. Bewad, diese Berichte **40**, 3065 [1907].
[2]) Siersch, Ann. d. Chem. **148**, 265.
[3]) I. Bewad, diese Berichte **40**, 3065 [1907].
[4]) u. a. J. Tafel, diese Berichte **19**, 1927 [1886].

(Angegeben von Tafel[1]) 89—91° bei 755 mm.) $d_{20} = 0.7424$.

0.1174 g Sbst.: 0.2952 g CO_2, 0.1618 g H_2O.

$C_5H_{13}N$. Ber. C 68.83, H 15.11.
Gef. » 68.58, » 15.31.

Das Goldsalz scheidet sich aus einer konzentrierten Lösung auf Zusatz von Goldchlorid in schönen Blättchen aus, die bei 82—83° lufttrocken schmelzen. Sie enthalten ½ Mol. Wasser, wie auch Nicolai Kursanoff[2]) gefunden hat.

0.2699 g Sbst: 0.1219 g Au.

$C_5H_{13}NHCl.AuCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. Au 45.23. Gef. Au 45.16.

Das Platinsalz bildet aus konzentrierter Lösung schöne, glänzende Blättchen, die nicht schmelzen, sondern sich beim Erhitzen allmählich zersetzen. Beginn der Zersetzung ca. 215°.

0.2627 g Sbst.: 0.0877 g Pt.

Ber. Pt 33.37. Gef. Pt 33.39.

Das neutrale Oxalat bildet aus verdünntem Alkohol prachtvolle, glänzende Blättchen, die bei 226° schmelzen, nach Tafel bei 230°.

Das schwefelsaure Salz scheidet sich beim Zusatz von alkoholischer Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung der Base in feinen, farblosen Blättchen aus, die selbst bei 260° noch nicht schmelzen.

---

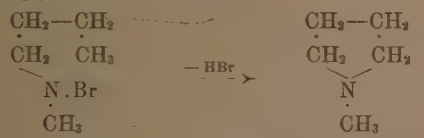
322. Karl Löffler: Über eine neue Bildungsweise *N*-alkylierter Pyrrolidine.

[2. Mitteilung.]

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1910.)

In unserer ersten Mitteilung[3]) haben wir gezeigt, daß das *N*-Methyl-*n*-butylamin durch Bromierung am Stickstoff und nachfolgende Bromwasserstoff-Abspaltung mit konzentrierter Schwefelsäure in *N*-Methyl-pyrrolidin übergeht:



Genau in gleicher Weise haben wir nun das *N*-Methyl-4-amino-*n*-heptan in *N*-Methyl-*α*-propyl-pyrrolidin übergeführt.

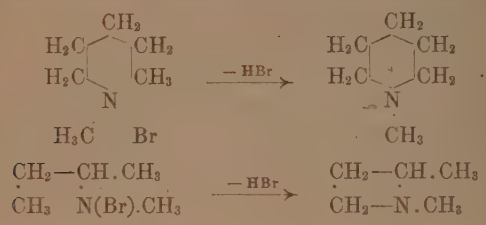
---

[1]) J. Tafel, diese Berichte **19**, 1927 [1886].

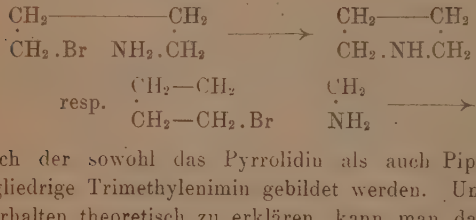
[2]) Nicolai Kursanoff, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **30**, 269—272; Chem. Zentralbl. **1898**, II 473.

[3]) Diese Berichte **42**, 3427 [1909].

Ebenso haben wir das *N*-Methyl-*α*-methyl-, das *N*-Methyl-*α*-äthyl- und das *N*-Methyl-*β*-methyl-pyrrolidin gewinnen können, so daß man diese Reaktion wohl als eine allgemeine ansehen muß. Demgemäß tritt hier eine leichte Ringschließung zum Fünfring ein. Es erschien uns nun interessant, diese Reaktion auch auf Amine zu übertragen, bei denen man eventuell zu 6-gliedrigen Ringgebilden, also Piperidin-Derivaten, gelangen konnte, und ferner die Bildung 4-gliedriger cyclischer Imine zu versuchen, um so einen Beitrag zu der von v. Baeyer begründeten Spannungstheorie zu liefern. Zur ersten Reaktion diente uns das *N*-Methyl-*n*-amylamin, zur letzten das *N*-Methyl-2-aminobutan. Eventuelle Bildung der entsprechenden cyclischen Verbindungen war nach folgendem Schema zu erwarten:



Es zeigte sich nun, daß unter den gleichen Bedingungen, welche zur Bildung von Pyrrolidin führten, die 6- und 4-gliedrigen cyclischen Imine nicht gebildet werden. Dies ist um so auffallender, als sonst die 6-gliedrigen und 5-gliedrigen Ringgebilde in der Regel nach gleichen Reaktionen entstehen, wie z. B. nach der Gabrielschen Pyrrolidin-, resp. Piperidin-Synthese:



nach der sowohl das Pyrrolidin als auch Piperidin, ja sogar das 4-gliedrige Trimethylenimin gebildet werden. Um dieses verschiedene Verhalten theoretisch zu erklären, kann man daher wohl annehmen, daß in dem am *N*-bromierten Methyl-*n*-butylamin das Bromatom in unmittelbarer Nähe eines der drei Wasserstoffatome der Methylgruppe sich befindet, oder daß zum mindesten die 5-gliedrige Kette periodisch in eine solche Lage schwingt, daß eine derartige, für den Ringschluß günstige Stellung des Bromatoms am Stickstoff und der Wasserstoffatome der Methylgruppe erreicht wird.

Wenn nun bei dem *N*-Methyl-2-amino-Butan resp. dem Methyl-*n*-amylamin die Bildung des viergliedrigen resp. sechsgliedrigen cy-

erfolgen. Imins nicht eintritt, so wird man den Grund in einer weiteren räumlichen Entfernung der reagierenden Atome suchen müssen, die sich in diesen Fällen also nicht mehr in ihrem chemischen Wirkungsbereiche befinden. Bedenkt man aber, daß sich nach der Gabrielschen Methode das Piperidin wie auch das Trimethylenimin bilden, so dürfte dies auf dem verschiedenen Charakter dieser Reaktionen beruhen. Bei der letzten Reaktion befindet sich der Stickstoff im dreiwertigen oder besser gesagt im ungesättigten Zustande, und das im Molekül vorhandene Halogen bezeigt daher seine chemische Affinitätswirkung zu dem Stickstoff und sucht diesen intramolekular abzusättigen; daher wird in diesem Falle die durch die größere Entfernung der reagierenden Atome erschwerte Reaktion doch noch stattfinden, da die chemische Attraktion ihrerseits den Vorgang herbeizuführen sucht, also den Widerstand überwindet. Bei der anderen Reaktion ist der Stickstoff abgesättigt, trägt aber nunmehr zwei negative Reste, nämlich Brom und Schwefelsäure. So gern nun der Stickstoff eine negative Ladung aufnimmt, so ungern übernimmt er deren zwei. So spaltet z. B. das *N*-chlorierte Chlorpiperidin[1]) in salzsaurer Lösung gasförmiges Chlor ab und geht in salzsaures Piperidin über.

Auch im vorliegenden Falle wird ein negativer Rest abgespalten, und zwar das schwächere und beweglichere Bromatom; befindet sich nun ein Wasserstoffatom der Methylgruppe in unmittelbarer Nähe, so tritt es mit diesem als Bromwasserstoff aus, während die Kohlenstoffkette mit ihrer freien Valenz unter Ringschließung an den Stickstoff geht. Ist dagegen die räumliche Entfernung zu groß, so vereinigt es sich mit einem zweiten Bromatom eines anderen Moleküls und entweicht als Brom unter teilweiser Rückbildung des ursprünglichen Ausgangskörpers, während ein anderer Teil zersetzt wird. In diesem Falle ist der Stickstoff durch die Schwefelsäure immer abgesättigt, und das aus dem Molekül getriebene Bromatom besitzt nicht soviel Affinität zu dem Wasserstoffatom einer räumlich entfernteren Methylgruppe — resp. das Kohlenstoffatom zu dem Stickstoff —, um den zur Ringbildung notwendigen Widerstand zu überwinden. Demnach sehen wir, daß auch hier die Spannungstheorie aufs beste bestätigt wird, und zwar um so mehr, als die viergliedrigen und sechsgliedrigen Ringe nach der gleichen Reaktion nicht gebildet werden. Diese Reaktion, verglichen mit der Gabrielschen, beweist aber andererseits, welche erhebliche Rolle die chemischen Faktoren, also Affinitätswirkungen usw., bei der Ringbildung spielen.

---

[1]) Lellmann, diese Berichte **21**, 1924 [1888].

Experimentelles.

I. Synthese des *N*-Methyl-α-propyl-pyrrolidin

(bearbeitet von Curt Freytag.)

a) Darstellung des N-Methyl-4-amino-n-heptan aus Dipropylketon und Methylamin.

200 g Methylamin (33-proz. Lösung in absolutem Alkohol) wurden mit 100 g Dipropylketon gemischt. Nach einigen Stunden wurden je 30 g des Reaktionsgemisches mit etwa 150 g absolutem Alkohol verdünnt und nach Ladenburg reduziert durch Aufgießen auf metallisches Natrium im Rundkolben am Rückflußkühler. Nach Lösung des Natriums wurde das entstandene Alkoholat durch Wasser zerstört und die Base mit dem Alkohol auf dem lebhaft siedenden Wasserbade vollständig abdestilliert. Das Destillat wurde salzsauer gemacht und zur Trockne eingedampft. Hierauf der Rückstand mit Wasser aufgenommen und durch Eingießen in eine Natriumnitritlösung in das Nitrosamin übergeführt; diese wurde mit Äther extrahiert, der Äther verdampft und durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die salzsaure Base übergeführt. Letztere wurde zum Sirup eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, um noch vorhandenes Keton resp. Alkohol zu entfernen. Hierauf wurde die salzsaure Base nochmals eingedampft, mit Wasser aufgenommen, alkalisch gemacht und die Base mit Wasserdämpfen überdestilliert. Im Destillat wurde die Base mit Kali abgeschieden, in einem zugeschmolzenen Glasrohr mit Kali scharf getrocknet und nachher destilliert. Sdp. 148° sehr scharf. Spez. Gewicht $d_{15^0} = 0.770$.

0.1295 g Sbst.: 0.3541 g CO_2, 0.1706 g H_2O.
$C_7H_{19}N$. Ber. C 74.42, H 14.73.
Gef. » 74.59, » 14.63.

Das Goldsalz bildet sich beim Zufügen von Goldchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base in Form von eigelben Flocken. In Wasser von 50° gelöst, fällt es beim langsamen Erkalten in schönen, gelben Nadeln aus, die bei 99° scharf schmelzen.

0.2672 g Sbst.: 0.1124 g Au.
$[(C_3H_7)_2CH.NH.CH_3]HCl, AuCl_3$. Ber. Au 42.03. Gef. Au 42.00.
0.3159 g Sbst.: 0.1227 g Au.
Ber. Au 42.03. Gef. Au 42.01.

Das salzsaure Salz gibt auf Zusatz von Platinchlorid einen gelben Niederschlag des Platinsalzes, welches, aus Wasser umkrystallisiert, orangefarbene Blättchen liefert, die bei 193—195° schmelzen.

0.2324 g Sbst.: 0.0671 g Pt.
$[(C_3H_7)_2CH.NH.CH_3, HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 28.90. Gef. Pt 29.17.

Das salzsaure Salz ist sehr hygroskopisch und wurde nicht näher untersucht.

Das Pikrat scheidet sich aus Alkohol in langen, hellgelben Nadeln aus, die bei 96° sehr scharf schmelzen.

b) Überführung des sekundären Amins in das tertiäre N-Methyl-α-propyl-pyrrolidin.

Je 5 g Base wurden in einem Schütteltrichter mit einer kalten Natriumhypobromitlösung mehrere Minuten lang gut durchgeschüttelt. Zur Herstellung der Natriumhypobromitlösung werden 10 g Ätznatron in 200 ccm Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit 20 g Brom versetzt. Die am Stickstoff bromierte Base scheidet sich bald als schweres, hellgelbes Öl ab. Dieses wurde in konzentrierte Schwefelsäure getropft. Nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade und ½-stündigem Erhitzen auf 125°, wodurch Bromwasserstoffsäure abgespalten wird und Ringschluß erfolgt, wurde die kalte schwefelsaure Lösung in einen Rundkolben auf Eis gegossen und unter guter Kühlung mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gemacht. Die mit Wasserdämpfen überdestillierte Base wurde mit Kali abgeschieden, mit Äther aufgenommen und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung das Pikrat gefällt. Dieses zeigte nach mehrfachem Umkrystallisieren den konstanten Schmp. 124°. Das Pikrat wurde mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) zerrieben, die Pikrinsäure abgesaugt und geringe, noch gelöste Mengen mit Äther ausgeschüttelt. Dann wurde eingedampft, in Wasser aufgenommen, die Base mit Natronlauge abgeschieden und mit Wasserdämpfen destilliert. Aus dem farblosen Destillat wurde die mit Kali abgeschiedene Base abgehoben und in einem geschlossenen Rohr mit Kali scharf getrocknet. Sdp. 146—147°, 761 mm, sehr konstant. Spez. Gew. $d_{15} = 0.815$.

0.1023 g Sbst.: 0.2843 g CO_2, 0.1251 g H_2O.

$C_8H_{17}N$. Ber. C 75.6, H 13.4.
Gef. » 75.76, » 13.6.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln. Diese schmelzen, mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, bei 124°. Das Platinsalz fällt in gelben Flocken aus, die sich beim Erhitzen lösen; beim langsamen Erkalten scheiden sich orangefarbene Blättchen aus, die den Schmp. 145—146° zeigen.

0.135 g Sbst.: 0.039 g Pt.

$(C_8H_{17}N, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 29.16. Gef. Pt 28.9.

Das Goldsalz fällt in eigelben Flocken aus, die sich beim Erhitzen lösen und beim Erkalten Blättchen bilden, die bei 76° schmelzen.

0.1604 g Sbst.: 0.0675 g Au.

$C_8H_{17}N, HCl, AuCl_3$. Ber. Au 42.2. Gef. Au 42.1.

Das Jodäthylat. Die trockne ätherische Lösung der Base wurde mit Jodäthyl versetzt und nach längerem Stehen der Äther verdampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Chlorsilber mehrere Stunden erhitzt und so in das Chloräthylat übergeführt, aus dem dann das Platin- und Goldsalz dargestellt wurden.

Das Platinsalz bildet orangefarbene Blättchen, die bei 226—227° schmelzen.

0.0545 g Sbst.: 0.0146 g Pt.

$(C_3H_7.C_5H_{10}N, C_2H_5Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 27.08. Gef. Pt 26.8.

Das Goldsalz bildet gelbe Blättchen und ist sehr leicht zersetzlich.

II. Versuch zur Darstellung des *N*-Methyl-piperidins aus Methyl-*n*-amylamin.

20 g *n*-Amylamin in absoluter alkoholischer Lösung werden mit 50 g Jodmethyl versetzt und im geschlossenen Rohr 40 Stunden in der Wasserbombe erhitzt. Das gebildete Methyl-*n*-amylamin wurde mit dem Alkohol abdestilliert und die noch zurückgebliebene Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Beide Destillate wurden salzsauer gemacht, zur Trockne eingedampft, die Rückstände in Wasser gelöst und die mit Natronlauge abgeschiedene Base mit Wasserdämpfen destilliert. Das Destillat wurde salzsauer gemacht und mit Natriumnitritlösung die sekundäre Base durch Überführung in das Nitrosamin von den anderen, nebenher entstandenen Basen getrennt. Das Nitrosamin schied sich als unlösliches gelbes Öl ab. Der ätherische Auszug wurde mit Glaubersalz getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers das Nitrosamin destilliert. Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure wurde es wieder in das salzsaure Salz der sekundären Base zurückverwandelt, aus dem die freie Base mit Natronlauge abgeschieden wurde. Diese wurde mit Kali im geschlossenen Rohr bei 100° scharf getrocknet. Sdp. 116—118° $d_4^{15} = 0.738$. Das Pikrat bildet, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadeln, die bei 119—120° schmelzen.

Das salzsaure Salz bildet einen aus feinen Nädelchen bestehenden Niederschlag beim Zusatz von absolut-alkoholischer Salzsäure zur ätherischen Lösung der Base. Diese im Vakuum getrocknet schmelzen bei 181—182°.

Das Platinsalz fällt auf Zusatz von Platinchloridlösung zur wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes als flockiger Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren bildet es schöne gelbe Nadeln, die bei 171—173° schmelzen.

0.1291 g Sbst.: 0.0408 g Pt.

$PtCl_4.(C_6H_{15}NHCl)_2$. Ber. Pt 31.8. Gef. Pt 31.6.

Das Goldsalz fällt als gelbes Öl aus.

Versuch zur Umwandlung des Methyl-n-amyl-amins in N-Methyl-piperidin.

Der Versuch, diese sekundäre Base in gleicher Weise, wie früher bei der Bildung der Pyrrolidine beschrieben wurde, durch Anlagerung von Brom mittels Natriumhypobromitlösung und darauf folgende Abspaltung von Brom-

wasserstoff mittels konzentrierter Schwefelsäure in ein *N*-Methyl-piperidin überzuführen, gelang nicht. Wohl bildete sich beim Zusatz der Hyppobromitlösung ein am Stickstoff bromiertes Methyl-*n*-amyl-amin: doch lieferte dieses beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure keine cyclische Base, wie dies beim Methyl-*n*-butylamin der Fall war. Es wurde ebenso wie bei der Synthese des Pyrrolidins mit Schwefelsäure drei Stunden auf dem Wasserbade und dann noch $^1/_2$ Stunde auf 135° erhitzt. Hierauf mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht, die Base mit Wasserdämpfen abdestilliert, im Destillat mit Kali abgeschieden und mit Äther extrahiert. Sie gab mit alkoholischer Pikrinsäurelösung ein Pikrat, das bei 115° schmolz und sich als das Pikrat der Ausgangsbase erwies. Eine tertiäre Base war nicht entstanden, also der Versuch, *N*-Methyl-piperidin nach dieser Methode zu bilden, gescheitert. Auch die eventl. mögliche Bildung des *N*-Methyl-*α*-methyl-pyrrolidins war nicht eingetreten, da keine tertiäre Base vorlag.

III. Versuch zur Darstellung des *N*-Methyl-2-methyl-trimethylenimins aus *N*-Methyl-2-amino-butan.

a) *N*-Methyl-2-amino-*n*-butan.

50 g Methyläthylketon und 60 g Methylamin (33-prozentige Lösung in absolutem Alkohol) werden mit einander gemischt und das Gemisch mit Natrium und Alkohol reduziert. Dabei entsteht folgende Base:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CO + H_2N.CH_3 \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C:N.CH_3$$

$$\longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.NH.CH_3.$$

Zur Reinigung wird die Base in das Nitrosamin übergeführt; durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure erhält man hieraus wieder das salzsaure Salz. Dieses wurde zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen, die Base mit Alkali abgeschieden und mit Wasserdämpfen überdestilliert. Im Destillat mit Kali abgeschieden und im geschlossenen Rohr über festem Kali scharf getrocknet. Über Calcium destilliert, siedet sie sehr scharf bei 78—79°; spez.-Gew. bei 15° = 0.740.

0.1104 g Sbst.: 0.2787 g CO_2, 0.151 g H_2O.

$C_5H_{13}N$. Ber. C 68.97, H 15.00.
Gef. » 68.85, » 15.2.

Das Goldsalz bildet beim Verdunsten der wäßrigen Lösung im Vakuum lange eigelbe Nadeln, die glatt bei 58° schmelzen.

0.1418 g Sbst.: 0.065 g Au.

$C_5H_{13}N, HCl, AuCl_3$. Ber. Au 46.18. Gef. Au 45.84.

Das Platinsalz scheidet sich aus konzentrierter wäßriger Lösung im Vakuum in dunkelorange farbenen, sehr gut ausgebildeten Krystallen ab, die bei 151° schmelzen.

0.1880 g Sbst.: 0.0627 g Pt.

$(C_5H_{13}N, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 33.38. Gef. Pt 33.35.

Das Pikrat bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 78°.

b) Versuch zur Umwandlung dieser sekundären Base in das cyclische N-Methyl-2-methyl-trimethylenimin.

Je 5 g Base wurde in eine kalte Natriumhypobromitlösung gegossen und kräftig durchgeschüttelt. Die bromierte Base setzte sich bald als schweres, gelbes Öl ab. Letzteres wurde in konzentrierte Schwefelsäure getropft und diese durch 3 Stunden auf dem Wasserbade und $^1/_2$ Stunde auf 120° erhitzt. Die erkaltete Mischung wurde nun in einem Rundkolben auf Eis gegossen und unter guter Kühlung stark alkalisch gemacht. Die abgeschiedene Base wurde dann mit Wasserdämpfen überdestilliert, im Destillat mit Kali abgeschieden und mit Äther aufgenommen. Ein Teil dieser Lösung wurde in das Pikrat übergeführt, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol den Schmp. 78°, d. h. also den Schmelzpunkt des Pikrats der sekundären Base, hatte. Auch ein Gemisch beider Pikrate zeigte denselben Schmelzpunkt. Den Hauptteil der Base habe ich mit Benzoylchlorid durchgeschüttelt, um so die sekundäre Base in Benzoylverbindung überzuführen. Die Benzoylverbindung und die eventuell vorhandene tertiäre Base wurden hierauf mit Äther extrahiert.

Als ich die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure durchschüttelte, um die eventuell vorhandene tertiäre Base in das salzsaure Salz überzuführen, zeigte es sich, daß die salzsaure Lösung keine Spur einer Base aufgenommen hatte, daß also keine tertiäre Base vorlag. Demnach ist auch der Ringschluß nicht erfolgt, was im voraus wahrscheinlich war, da ja das cyclische Trimethylenimin schon beim Erwärmen mit verdünnten Säuren seinen Ring aufspaltet, so daß auch beim Erwärmen des *N*-bromierten *N*-Methyl-2-amino-*n*-butans mit konzentrierter Schwefelsäure kein Ring entstehen dürfte.

IV. *N*-Methyl-3-methyl-pyrrolidin.

(Bearbeitet von Marian Lukowsky.)

Bereits in unserer ersten Mitteilung[1]) haben wir erwähnt, daß es uns gelungen ist, aus dem Isoamyl-methyl-amin durch Bromierung am Stickstoff und nachfolgende Bromwasserstoff-Abspaltung mit konzentrierter Schwefelsäure das *N*-Methyl-3-methyl-pyrrolidin zu gewinnen.

Das zu unserer Untersuchung notwendige Methyl-isoamyl-amin wurde bereits von R. Stoermer und Victor Freiherr von Lepel[2]) dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Methylamin in 33-pro-

[1]) Carl Löffler und Curt Freytag, diese Berichte **42**, 3428 [1909].

[2]) Diese Berichte **29**, 2110 [1896].

zentiger, alkoholischer Lösung auf Isovaleraldehyd und nachfolgende Reduktion des so entstandenen Kondensationsproduktes.

Wir stellten es nach derselben Methode dar, modifizierten diese aber in einigen geringfügigen Punkten.

100 g Isovaleraldehyd (Kahlbaum) wurden mit der 1 Molekül entsprechenden Menge von Methylamin in 33-proz. absolut-alkoholischer Lösung zusammengebracht und zwar unter guter Kühlung in kleinen Portionen. Es entsteht zunächst eine Trübung, die sich bald nach weiterer Zugabe der alkoholischen Methylaminlösung klärt. Nach 3—4-stündigem Stehen wurde die Mischung in Wasser gegossen, wobei sich das Gemisch von unverändertem Aldehyd und Kondensationsprodukt oben absetzte. Nun wurde abgehoben und mit festem Kali getrocknet. Das Gemisch (106 g) wurde in Portionen von je 20 g der Reduktion nach Ladenburg mit Natrium und Alkohol unterworfen. Nach dem Zusatz von Wasser wurde der Alkohol abdestilliert, wobei die Base mit überging. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol abermals abdestilliert und der Rückstand dann zur Trockne verdampft. Aus dem salzsauren Salz wurde die Base mit Alkali in Freiheit gesetzt, mit Wasserdampf übergetrieben und aus dem farblosen Destillat mit viel Kali abgeschieden; nach dem Trocknen über Kali, zum Schluß über metallischem Natrium, sott sie bei 107—110°; b = 758.5 mm. Ausbeute 40 %. Diese Base roch äußerst stechend nach Methylamin, das auch beim Kochen über Natrium nicht ganz weg ging. Daher wurde die Base zur Entfernung des ihr in geringer Menge anhaftenden Methylamins in das Nitrosamin übergeführt; dieses bildet ein gelbliches Öl, das bei 208—209° siedet und bei 15° die Dichte 0.917 hat.

Das Nitrosamin wurde nachher durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die sekundäre Base zurückverwandelt. Diese, aus dem salzsauren Salze mit Lauge abgeschieden, wieder über Kali und nachher über metallischem Natrium getrocknet, sott bei 108—110° (alles im Dampf, verkürztes Thermometer und b = 758.5); $d_4^{22} = 0.7428$; nach Stoermer und Freiherr von Lepel: Siedepunkt 108°; $d_4^{22} = 0.7390$.

Das salzsaure Salz bildet, aus Aceton krystallisiert, prachtvolle, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 181° glatt schmelzen und ihren Schmelzpunkt auch bei weiterem Umkrystallisieren nicht ändern. (Nach Stoermer und Freiherr von Lepel: Schmp. 177°).

Das Platinsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid 1 : 10 zur salzsauren Lösung der Base in flimmernden Nädelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser schöne, lange Nadeln bilden, die bei 208—209° unter Aufschäumen schmelzen. (Nach Stoermer und Freiherr von Lepel bei 196°).

Das Goldsalz, das nach Stoermer und Freiherr von Lepel ölig sein soll, fällt wohl anfangs ölig aus, erstarrt aber bald krystallinisch und scheidet dann weiter lange, glänzende Nadeln aus. Löst man es in mäßig warmem Wasser, impft einen Krystall ein und kühlt schnell ab, so erhält man kleine Nädelchen, die nach dem Trocknen bei 68—70° schmelzen.

Das Pikrat krystallisiert aus konzentrierter, alkoholischer Lösung in schwefelgelben, derben Krystallen, die in Äther schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol schmelzen sie glatt bei 112°.

0.1081 g Sbst.: 15.6 ccm N (13°, 759.2 mm).

$C_6H_{15}N, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Ber. N 17.01. Gef. N 16.97.

Umwandlung der sekundären Base in das *N*-Methyl-3-methyl-pyrrolidin.

Je 5 g Methyl-isoamyl-amin wurden mit einer stark gekühlten Natriumhypobromitlösung, die 10 g Natrium und 20 g Brom in 200 ccm Wasser gelöst enthielt, im Schütteltrichter eine Minute lang kräftig geschüttelt.

Das Bromderivat scheidet sich bald als schweres, gelbliches Öl am Boden ab. Die Ringschließung wurde auch hier genau in der gleichen Weise durchgeführt, wie in den früheren Fällen. Die Reinigung der Base geschah durch das Pikrat, das sich ausgezeichnet zu diesem Zwecke eignet; es bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, prächtige Blättchen, die sich bald in ein körniges Pulver verwandeln; es zeigt somit, ebenso wie das Pikrat des *N*-Methylpyrrolidins, in auffallender Weise Dimorphismus. Die zunächst ausfallenden feinen Lamellen schmelzen bei 181—182°; diese verwandeln sich nach längerem Stehen in alkoholischer Lösung in derbe, gut ausgebildete Körner, die dann bei 110—115° schmelzen. Krystallisiert man diese um, so erhält man wieder die feinen Lamellen. Daß hier Dimorphismus vorliegt, wurde ferner dadurch bewiesen, daß aus beiden Pikraten die Basen gesondert abgeschieden wurden und diese in ihren Siedepunkten, spezifischen Gewichten, sowie in dem Aussehen und den Schmelzpunkten der Salze vollkommen übereinstimmten. Aus dem reinen Pikrat wurde die Base in üblicher Weise zurückgewonnen. Über Kali im zugeschmolzenen Röhrchen bei 80—90° mehrere Stunden getrocknet, siedet sie dann sehr konstant bei 96—97°. $d_4^{15} = 0.792$.

Die Base riecht piperidinartig; sie ist gegen kalte Kaliumpermanganatlösung beständig.

0.1529 g Sbst.: 0.4058 g CO_2, 0.1800 g H_2O.

$C_6H_{13}N$. Ber. C 72.60, H 13.24.
Gef. » 72.38, » 13.08.

Das salzsaure Salz ist zerfließlich.

Das Platinsalz ist sehr leicht in Wasser löslich und scheidet sich erst beim Eindunsten im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure aus. Dabei fällt es manchmal zunächst ölig aus; impft man aber dann beim nochmaligen Umkrystallisieren, so erhält man es in schön ausgebildeten, körnigen, granatroten Krystallen, die schon bei 58—59° schmelzen.

0.2244 g Sbst.: 0.0715 g Pt.

$(C_6H_{13}N, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 32.04. Gef. Pt 31.85.

Das Goldsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid sofort in eigelben Flocken aus, die in heißem Wasser löslich sind und beim Erkalten in schönen, federförmig verwachsenen Nädelchen ausfallen; sie schmelzen nach dem Trocknen bei 137°.

0.1414 g Sbst.: 0.0632 g Au.

$(C_6H_{13}N, HCl)AuCl_3$. Ber. Au 44.59. Gef. Au 44.64.

Das Quecksilbersalz erhält man beim Zusatz von viel Sublimatlösung in Form kleiner, schwerer Kryställchen; sie schmelzen bei 200—201°.

Das Jodäthylat scheidet sich auf Zusatz von Jodäthyl zur absolut trocknen, ätherischen Lösung der Base als weißes Pulver aus; es ist sehr hygroskopisch und wurde daher mit frisch gefälltem Chlorsilber in das Chlorid übergeführt.

Fügt man zu seiner konzentrierten, wäßrigen Lösung Platinchloridlösung 1 : 10, so erhält man sofort ein schön krystallisierendes Platinsalz; aus heißem Wasser läßt es sich ohne Zersetzung umkrystallisieren und schmilzt dann bei 243—244° unter Zersetzung und Aufschäumen.

0.2830 g Sbst.: 0.0832 g Pt.

$(C_8H_{18}N.Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 29.34. Gef. Pt 29.39.

Das Goldsalz fällt als eigelber, äußerst schwer löslicher Niederschlag aus. Beim Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser erhält meine feine, federförmig verwachsene Nädelchen, die bei 200—201° glatt schmelzen.

0.2554 g Sbst.: 0.1078 g Au.

$(C_8H_{18}N.Cl)AuCl_3$. Ber. Au 42.21. Gef. Au 42.28.

V. *N*-Methyl-2-methyl-pyrrolidin.

(Bearbeitet von Waldemar Bobiloff.)

a) Darstellung des N-Methyl-2-amino-n-pentans.

Das Gemisch von 50 g Methylpropylketon und 100 g Methylamin in 33-prozentiger, absolut-alkoholischer Lösung blieb 3—4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Beim Zusammenbringen wurde eine Steigerung der Temperatur um 18° beobachtet. Nachher wurde das Produkt auf das doppelte Volumen mit absolutem Alkohol verdünnt und nach Ladenburg mit Natrium und Alkohol in drei Portionen reduziert. Das Reduktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt und die Base mit dem Alkohol auf einem kochenden Wasserbade abdestilliert.

Dieses Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und die salzsaure Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde dann mit Natriumnitritlösung in das Nitrosamin der sekundären Basen verwandelt, das sich als gelbes Öl abscheidet. Dieses wird nun mit Chlorwasserstoff in das salzsaure Salz der Base zurückverwandelt. Die salzsaure Lösung wurde mit Alkali zerlegt und

die freie Base mit Wasserdampf überdestilliert. Sie wurde mit Kali scharf getrocknet und destilliert.

Sdp. 103—104° bei 754 mm. Die Base ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom spez. Gew. $d_{20} = 0.747$.

0.1192 g Sbst.: 0.3121 g CO_2, 0.1613 g H_2O.

$C_6H_{15}N$. Ber. C 71.18, H 14.97.
Gef. » 71.41, » 15.14.

Das Platinsalz bildet gelbrote Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 137.5° schmelzen.

Das Goldsalz ist ölig. Das Pikrat fällt zuerst ölig aus und bildet dann, aus Wasser umkrystallisiert, breite Nadeln vom Schmp. 77—78°.

b) Verwandlung der sekundären Base in das N-Methyl-α-methyl-pyrrolidin.

Die Base wurde in drei Portionen von je 10 g mit einer 5-prozentigen Lösung von Natriumhypobromit unter Kühlung geschüttelt. (40 g Brom auf 20 g Natronlauge). Das Bromid scheidet sich als hellgelbes Öl am Boden ab; der Ringschluß wurde wieder in gleicher Weise durchgeführt wie früher, und die Reinigung der Base geschah auch hier durch das Pikrat. Aus diesem wurde die Base in üblicher Weise zurückgewonnen. Sie wurde mit Kali getrocknet und über metallischem Calcium destilliert.

Sdp. 96° bei 762 mm (Merling[1]) 96—97°, Ladenburg[2]) 98—101°, Fenner und Tafel[3]) 96—96.5°). Die Base ist wasserhell, leicht flüssig und zeigt das spezifische Gewicht $d_{15} = 0.798$ (Merling 0.799 bei 15°, Ladenburg 0.7968 bei 15°).

0.1330 g Sbst.: 0.3541 g CO_2, 0.1587 g H_2O.

$C_6H_{13}N$. Ber. C 72.61, H 13.28.
Gef. » 72.61, » 13.34.

Das Platinsalz bildet nach längerem Stehen der wäßrigen Lösung im Vakuum schöne, verwachsene Nadeln; Schmp. 223° unter Zersetzung (Merling 225°, Ladenburg 222—225°).

0.2376 g Sbst.: 00762 g Pt.

$(C_6H_{13}N, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 32.05. Gef. Pt 32.07

Das Goldsalz bildet aus heißem Wasser gelbrote Nadeln, die bei 205° sintern und bei 215° schmelzen. (Merling 215—217°.)

0.1988 g Sbst.: 0.0890 g Au.

$C_6H_{13}N, HCl, AuCl_3$. Ber. Au 44.83. Gef. Au 44.76.

Das Pikrat bildet goldgelbe Blättchen, die in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich sind und nach dem Umkrystallisieren bei 233½° schmelzen. Das Jodäthylat entsteht beim Zusammenbringen der Base mit Jodäthyl; durch Erwärmen mit frisch gefälltem Chlorsilber wurde daraus das Chloräthylat

---

[1]) Ann. d. Chem. **264**, 319. [2]) Ann. d. Chem. **279**, 353.
[3]) Diese Berichte **31**, 913 [1898].

und aus diesem das Platinsalz dargestellt, das in schönen Krystallen beim Eindampfen im Vakuum ausfällt. Schmp. 249° unter Zersetzung.

0.2387 g Sbst.: 0.0684 g Pt.

$(C_8H_{18}N.Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 28.55. Gef. Pt 28.65.

VI. *N*-Methyl-α-äthyl-pyrrolidin.

a) N-Methyl-3-amino-hexan.

50 g Äthyl-propyl-keton wurden mit 100 g einer 33-proz. alkoholischen Lösung von Methylamin gemischt. Dabei tritt keine Erwärmung ein. Diese Mischung wurde in gleicher Weise, wie sie früher beschrieben wurde, der Ladenburgschen Reduktion unterworfen. Auch hier wurde die Reinigung der sekundären Base über das Nitrosamin vorgenommen. Sie bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche, stark basische Flüssigkeit vom Sdp. 126—128° bei 754 mm; $d_{20} = 0.761$.

0.1414 g Sbst.: 0.3779 g CO_2, 0.1907 g H_2O.

$C_7H_{17}N$. Ber. C 73.04, H 14.93.
Gef. » 72.89, » 15.09.

Das Platinsalz fällt zuerst ölig aus und bildet nach längerem Stehen Tafeln. Es wurde aus Alkohol durch Fällen mit Äther gereinigt und so als fleischfarbiges Pulver vom Schmp. 162—163° erhalten. Das Goldsalz und das Pikrat sind ölig.

b) Umwandlung der sekundären Base in das N-Methyl-α-äthyl-pyrrolidin.

Die Gewinnung der Brombase, sowie die Ringschließung wurden hier in genau derselben Weise durchgeführt, wie in dem früher beschriebenen Fall. Die Reinigung der Base geschah auch hier durch das Pikrat. Aus diesem wurde die Base regeneriert; sie ist wasserhell, stark basisch, siedet bei 122—123° bei 762 mm und zeigt das spezifische Gewicht d_{15} 0.8124.

0.1090 g Sbst.: 0.2977 g CO_2, 0.1330 g H_2O.

$C_7H_{15}N$. Ber. C 74.24, H 13.38.
Gef. » 74.40, » 13.65.

Das Platinsalz bildet nach längerem Stehen im Vakuum verwachsene Nadeln vom Schmp. 210—211°.

0.2060 g Sbst.: 0.0646 g Pt.

$(C_7H_{15}N,HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 31.30. Gef. Pt 31.35.

Das Goldsalz bildet aus heißem Wasser schöne Nadeln vom Schmp. 112°.

0.2350 g Sbst.: 0.1021 g Au.

$C_7H_{15}N,HCl,AuCl_3$. Ber. Au 43.49. Gef. Au 43.45.

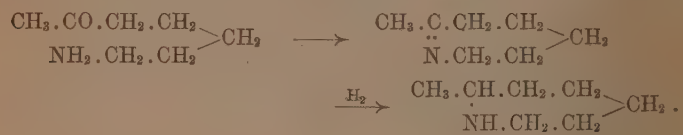
Das Pikrat bildet nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol goldgelbe Blättchen vom Schmp. 170°.

Das Jodäthylat der Base wurde durch Erwärmen der wäßrigen Lösung mit Chlorsilber in das Chloräthylat verwandelt und aus diesem ein schön krystallisiertes Platinsalz dargestellt. Es beginnt sich bei 243° zu zersetzen und schmilzt bei ca. 250°.

0.2213 g Sbst.: 0.0610 g Pt.

$[C_7H_{15}N(C_2H_5).Cl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 27.37. Gef. Pt 27.56.

Nachdem diese Arbeit bereits geschrieben war, fielen mir die sehr interessanten Arbeiten von Gabriel[1]): »Zur Kenntnis der ε-Aminoketone« und »Reduktion von ε-Aminoketonen« wieder in die Hände, und es drängte sich mir bei ihrem Studium die Ansicht auf, daß wir hier genau den gleichen Fall der Darstellung von Aminen aus Ketonen vor uns haben, nur findet die Reaktion intramolekular statt und die entstehenden Amine sind cyclischer Natur. Man kann den Vorgang vergleichen mit einer intramolekularen Alkylierung am Stickstoff und die Bildung des 2-Methyl-hexamethylenimins dürfte dann folgendermaßen zu formulieren sein:



---

323. Karl Löffler und Hans Remmler: Synthese des 8-Methyl-conidins und einiger Derivate des α'-Methyl-α-äthylol-piperidins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 27. Juni 1910.)

Königs und Happe[2]) hatten durch Kondensation von α,α'-Lutidin mit Formaldehyd das α'-Methyl-α-äthylol-pyridin erhalten. Löffler und Thiel[3]) haben diese Kondensation wiederholt und dabei das α,α'-Diäthylol-pyridin gewonnen. In der vorliegenden Arbeit wurden diese beiden Alkamine durch Reduktion in die Piperidinderivate übergeführt und aus diesen einige Derivate, unter anderen das 8-Methyl-conidin, dargestellt. Gleichzeitig haben wir in Anlehnung an Arbeiten von Auwers[4]) und seinen

---

[1]) Diese Berichte **42**, 1259 [1909].

[2]) Diese Berichte **36**, 2907 [1903]. [3]) Diese Berichte **42**, 132 [1909].

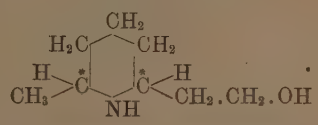
[4]) Ann. d. Chem. **360**, 2.

Schülern bei den Amido-phenolen Versuche über die intramolekulare Wanderungsfähigkeit der Acetylgruppe in Piperidylalkinen angestellt.

Kondensation von α,α'-Lutidin mit Formaldehyd.

Die Gewinnung des zu unserer Untersuchung notwendigen Lutidins geschah nach dem von Ahrens[1]) angegebenen Verfahren. Das durch das Quecksilbersalz gereinigte α,α'-Lutidin sott bei 143—144° und 755 mm. Die Kondensation wurde im wesentlichen in der von Königs und Happe angegebenen Weise durchgeführt. α,α'-Lutidin wurde mit 2 Mol. Formaldehyd in 35-proz. wäßriger Lösung in geschlossenen Röhren auf 135° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das unveränderte α,α'-Lutidin mit Wasserdampf abgetrieben und die stark nach Formaldehyd riechende Lösung des α'-Methyl-α-äthylol-piperidins salzsauer gemacht. Um den Formaldehyd zu entfernen, haben wir mehrfach mit Chloroform geschüttelt. Dann wurde die Base mit Natron in Freiheit gesetzt und mit Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Kaliumcarbonat wurde die Base im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge, etwa 80 % des gesamten Kondensationsproduktes, ging bei 16 mm Druck und 126—128° über. Nach nochmaligem Destillieren erstarrte das α'-Methyl-α-äthylolpyridin in der Vorlage. Als Rückstand verblieb ein höher siedendes Produkt, das α,α'-Diäthylolpyridin, das unter 16 mm Druck bei 185—195° sott und erst nach sehr langem Stehen im Eisschrank krystallisierte.

α'-Methyl-α-äthylol-piperidin,



85 g α'-Methyl-α-äthylolpyridin wurden mit metallischem Natrium und mit absolutem Alkohol nach Ladenburg in Portionen zu je 15 g reduziert. Nach dem Zerstören des Natriumalkoholats mit Wasser wurde der Alkohol scharf abdestilliert und die auf der Natronlauge schwimmende ölige Schicht mit Äther mehrfach ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Stangen-Pottasche getrocknet und destilliert. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde fraktioniert destilliert. Die Base sott von 225—235° und nach nochmaliger Destillation erstarrte der zwischen 226—232° übergehende Teil in der Vorlage, blieb aber mit geringen Mengen Sirup durchsetzt. Da die reduzierte Base einen höchst inkonstanten Siedepunkt und noch sirupöse Konsistenz zeigte, lag die Vermutung nahe, daß hier zwei stereoisomere

[1]) Diese Berichte **38**, 158 [1905].

Formen vorliegen, da ja das Molekül des α'-Methyl-α-äthylolpiperidins zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Der Versuch bestätigte diese Mutmaßung. Das Gemisch der beiden Formen wurde 8 Stunden mit absolutem Äther gekocht und das mit Äther in Lösung gegangene α'-Methyl-α-äthylolpiperidin abgesaugt. Aus der ätherischen Lösung krystallisierten schöne, glänzend weiße Krystalle, die noch zweimal bis zum konstanten Schmelzpunkt von 95—96° aus absolutem Äther umkrystallisiert wurden. Ausbeute 45—50 g.

0.1106 g Sbst.: 0.2720 g CO_2, 0.1144 g H_2O.

$C_8H_{17}NO$. Ber. C 67.03, H 11.98.
Gef. » 67.07, » 11.57.

Krystallform rhombisch.

Das Goldsalz fiel in gelben Flocken aus und wurde mit wenig Wasser gewaschen. Es ist unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol. Schmp. 104°.

0.1691 g Sbst.: 0.0693 g Au.

$C_8H_{17}ON, HCl, AuCl_3$. Ber. Au 40.81. Gef. Au 40.98.

Das Platinsalz wurde erhalten durch Hinzufügen der berechneten Menge Platinchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base. Über Schwefelsäure bildeten sich schöne, breite, in Alkohol schwer, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Schmp. 180—181° unter vorhergehendem Sintern ohne Zersetzung.

0.2212 g Sbst.: 0.0616 g Pt.

$(C_8H_{17}ON, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 27.99. Gef. Pt 27.85.

Das Pikrat wurde erhalten durch Zusammenfügen der berechneten Menge Pikrinsäure und Alkin in warmer, alkoholischer Lösung. Es krystallisierte über Schwefelsäure in kurzen, feinen Nadeln, die in Alkohol ziemlich leicht, in Äther sehr schwer löslich sind. Schmp. 126—127° glatt. Aus Alkohol umkrystallisiert, entstanden breite Blättchen, die ebenfalls bei 127° schmolzen.

Die stereoisomere Base konnte nicht in genügender Menge in freiem Zustand erhalten werden. Ihre Existenz geht jedoch aus der Verschiedenheit ihrer Salze von denen der ersten Form hervor. Aus der Mutterlauge der aus Äther umkrystallisierten ersten Form wurde das Lösungsmittel verdampft, und es blieb eine dickflüssige, nach dumpfem Stroh riechende Flüssigkeit zurück. Diese wurde mit Alkohol aufgenommen und zwecks Reinigung ins Pikrat übergeführt. Es schieden sich aus der alkoholischen Flüssigkeit lange Nadeln aus, die bei 174° schmolzen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren war der Schmelzpunkt bei 187° konstant und erheblich höher als bei der stereoisomeren Base. Das erhaltene Pikrat genügte, um die Salze zu charakterisieren. Es wurde fein zerrieben und mit Salzsäure 1:1 zerlegt. Das salzsaure Salz wurde nach Entfernung der Pikrinsäure stark eingedampft und daraus das Gold- und Platinsalz dargestellt.

Das Goldsalz fiel ebenso wie das der ersten Form als ein gelbes Krystallpulver beim Hinzufügen von Goldchloridlösung 1:10 aus. Es zeigte etwa die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, aber einen um 4—5° niederen Schmelzpunkt. Es schmolz glatt und ohne Zersetzung bei 99—100°.

0.1606 g Sbst.: 0.0648 g Au.

$C_8H_{17}NO, HCl, AuCl_3$. Ber. Au 40.81. Gef. Au 40.3.

Das Platinsalz bildet kurze, körnige Krystalle, die einen um 18° höheren Schmelzpunkt zeigten als das Platinsalz der ersten Form. Es schmolz bei 198—199° ohne Zersetzung.

0.1333 g Sbst.: 0.0367 g Pt.

$(C_8H_{17}ON, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 27.99. Gef. Pt 27.53.

Das hier vorliegende α'-Methyl-α-äthylol-piperidin ist den Schierlingsalkaloiden, dem Conhydrin und Pseudoconhydrin, isomer, und es war daher von Interesse festzustellen, welche Wirkung es in physiologischer Hinsicht ausübt.

Das Alkin ist relativ ungiftig; auch 0.2 g intravenös beigebracht, töten ein mittelgroßes Kaninchen noch nicht. Bei Fröschen ist eine zentrale, betäubende Wirkung zu konstatieren. Die Base hat anscheinend auch einen gewissen Einfluß auf den Ablauf der Blutgerinnung.

Man sieht daraus, daß auch hier die Einführung einer Hydroxylgruppe in das Piperidinmolekül die Wirkung dieser allgemein sehr starken Gifte bedeutend erniedrigt — eine Tatsache, die bereits von Albahary und Löffler[1]) beim Conhydrin und Pseudoconhydrin, die gleichfalls Oxyconiine sind, konstatiert worden ist. So zeigte das Conhydrin erst bei einer Dosis von 0.4 g auf 100 g Tiergewicht Vergiftungserscheinungen, welche noch nicht den Tod des Tieres herbeiführten. Pseudoconhydrin besaß bei gleicher Dosis überhaupt keine Giftwirkung, während bei Coniin das Tier schon durch 0.005 g nach 29 Minuten unter Asphyxie getötet wurde.

Dieses Alkin besitzt, wie die Strukturformel zeigt, zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Es sind daher, da die zwei inaktiven Formen isoliert worden sind, noch 4 optisch aktive Formen möglich. Es wurde deshalb versucht, die in größerer Menge erhaltene Form vom Schmp. 95—96° in die optischen Komponenten zu spalten. Äquivalente Mengen Alkin und *d*-Weinsäure wurde in konzentrierter wäßriger Lösung zusammengebracht. Der entstandene Sirup war aber trotz wochenlangen Stehens im Exsiccator nicht zum Krystallisieren zu bringen, so daß eine Trennung in die optisch-aktiven Komponenten nicht gelang.

---

[1]) Compt. rend. **146**, 996.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das α'-Methyl-α-äthylol-piperidin.

8 g des α'-Methyl-α-äthylolpiperidins wurden mit 40 g rauchender Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von rotem Phosphor 5 Stunden auf 135° im Bombenrohr erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte die Röhre beim Öffnen starken Druck; der Inhalt war zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt. Dieses jodwasserstoffsaure Jodid wurde in heißem Wasser gelöst und vom Phosphor filtriert. Es krystallisiert in schönen, derben, weißen Nadeln, die sich an der Luft schnell bräunen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmolz es bei 192—193° glatt. Es ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich.

8-Methyl-conidin.

Das jodwasserstoffsaure Jodid wurde in Wasser gelöst und mit 50-prozentiger Natronlauge erwärmt. Dabei spaltet sich aus der freien Jodbase Jodwasserstoff ab unter Bildung von 8-Methylconidin,

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2 \text{———} CH-CH_2 \\ CH_2.CH(CH_3).NH \quad CH_2.J \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2.CH_2 \text{———} CH.CH_2 \\ CH_2.CH(CH_3).N-CH_2 \end{array},$$

das als ölige Schicht neben einer harzigen Masse auf der Lauge schwamm. Die leicht flüchtige Base wurde mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat stark alkalisch gemacht und mit Äther mehrfach ausgeschüttelt. In früheren Arbeiten wurden zur Reindarstellung der Conidine die Pikrate benutzt. Auch in diesem Fall leistete das Pikrat gute Dienste. Die ätherische Lösung wurde mit alkoholischer Pikrinsäurelösung bis zur neutralen Reaktion versetzt. Es fiel das Pikrat als feines Krystallpulver aus, das abgesaugt und aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aceton umkrystallisiert, prächtige, spießartige Nadeln bildete, die nach nochmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 237° zeigten. Das Pikrat wurde zur Entfernung der Pikrinsäure zunächst mit Salzsäure 1:1 verrieben, die ausgeschiedene Pikrinsäure abgesaugt und in dem Filtrat die noch in geringer Menge gelöste Pikrinsäure durch Schütteln mit Äther entfernt. Sodann wurde das salzsaure Salz mit Kali zerlegt, die Base überdestilliert und das stark alkalisch gemachte Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Kali getrocknet und destilliert. Der Siedepunkt des 8-Methylconidins lag konstant bei 156°.

0.1232 g Sbst.: 0.3456 g CO_2, 0.1295 g H_2O.

$C_8H_{15}N$. Ber. C 76.68, H 12.10.
Gef. » 76.51, » 11.76.

Die Base ist eine dünne, farblose Flüssigkeit, die den unangenehmen charakteristischen Conicein-Geruch besitzt. Sie ist in Wasser

schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich und gegen verdünnte schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung in der Kälte beständig.

Das spez. Gewicht ist $d_4^{15} = 0.8931$.

Das Goldsalz wurde erhalten aus der Base durch Hinzufügen von Salzsäure und der berechneten Menge Goldchloridlösung 1:10. Es fiel als amorphes Krystallpulver aus und wurde mit Wasser gewaschen. Der Schmelzpunkt lag bei 191—192°.

0.1078 g Sbst.: 0.0462 g Au.

$C_8H_{15}N, HCl, AuCl_3$. Ber. Au 42.40. Gef. Au 42.80.

Platinsalz. 0.2 g reines Conidin wurde mit Salzsäure versetzt und die berechnete Menge Platinchlorid hinzugefügt. Das Platinsalz fiel sofort in kleinen, breiten Nadeln vom Schmp. 198° aus.

0.0983 g Sbst.: 0.0288 g Pt.

Ber. Pt 29.52. Gef. Pt 29.29.

Jodäthylat des 8-Methyl-conidins. Zum Nachweis, daß die Base tertiär ist, wurde ein Teil in Äther gelöst, mit Jodäthyl versetzt und stehen gelassen. Es schied sich allmählich das Additionsprodukt in Flocken ab. Das Jodäthylat schmolz bei 202° unter Zersetzung und Aufschäumen.

Dieses Jodäthylat des 8-Methylconidins wurde in das Chloräthylat umgewandelt, und zwar wurde es zunächst mit frisch gefälltem Silberchlorid in der Kälte geschüttelt und dann auf dem Wasserbad erhitzt. Die Halogensilbersalze wurden abfiltriert und das Filtrat mit Platinchlorid versetzt. Es schieden sich kleine, körnige Krystalle ab, die bei 210½° schmolzen.

0.0848 g Sbst.: 0.0230 g Pt.

$(C_{10}H_{20}N.Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 27.20. Gef. Pt 27.12.

Bildung des α'-Methyl-α-vinyl-piperidins aus dem α'-Methyl-α-äthylol-piperidin mittels Phosphorpentoxyd.

13 g α'-Methyl-α-äthylolpiperidin wurden mit 65 g Phosphorpentoxyd innig vermischt und in einem geräumigen Kolben im Wasserstoffstrom im Ölbade langsam erwärmt. Bei etwa 80° trat die Reaktion ein, die sich durch Sintern und Bräunen der Masse kundgab. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Temperatur auf 130° gesteigert. Das überschüssige Pentoxyd wurde sodann mit kaltem Wasser zerstört. Darauf wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und die abgeschiedene Base mit Wasserdampf übergetrieben. Es wurde solange destilliert, bis das Destillat nur schwach alkalisch reagierte. Sodann wurde Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzugefügt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das salzsaure Salz des α'-Methyl-α-vinylpiperidins ist in Wasser äußerst leicht löslich; es wurde daher aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und trocknem Aceton dreimal umkrystallisiert. Es bildete schneeweiße, feine Nadeln, die bei 242½—243° unter vorhergehen-

dem Sintern schmolzen. Beim Umkrystallisieren zeigte sich in den Mutterlaugen des salzsauren Salzes nach längerem Stehen eine immer intensiver werdende Rotfärbung, ähnlich der Farbe des Kaliumpermanganats, die sich nach etwa 24 Stunden über Rotviolett in Grün umwandelte. Diese Farbe wurde beim Waschen des salzsauren Salzes mit Aceton entfernt, so daß immer ein rein weißes, an der Luft beständiges, salzsaures Salz resultierte. Diese Rotfärbung hat auch A. W. v. Hofmann[1]) beim salzsauren Salze des γ-Coniceins beobachtet.

Ein Teil des salzsauren Salzes wurde zur Darstellung des Platin- und Goldsalzes verwandt, die Hauptmenge wurde in Wasser gelöst und unter starker Kühlung mit konzentrierter Natronlauge versetzt. Die abgeschiedene, leicht flüchtige Base wurde mit Wasserdampf destilliert, so lange als das Destillat noch alkalisch reagierte. Sie wurde unter Kühlung mit reinem Kali abgeschieden, getrennt und die Lauge, die noch etwas Base gelöst enthielt, dann dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, die salzsaure Lösung eingeengt, mit Kali versetzt und die abgeschiedene Base mit der Hauptmenge vereinigt. Die gesamte Base wurde mit Kali auf dem Wasserbade im zugeschmolzenen Rohre getrocknet und destilliert. Sie ging konstant bei 150° über.

0.1030 g Sbst.: 0.2902 g CO_2, 0.1088 g H_2O.

$C_8H_{15}N$. Ber. C 76.68, H 12.10.
Gef. » 76.84, » 11.82.

Die Base ist dünnflüssig und farblos. Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich; sie entfärbte verdünnte, schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung momentan.

Das spezifische Gewicht ist $d_4^{15} = 0.8381$.

Das Pikrat wurde durch Hinzufügen der äquimolekularen Menge alkoholischer Pikrinsäure zur alkoholischen Lösung der Base gewonnen. Es krystallisierte in tafelförmigen, schönen Blättchen, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 123° glatt schmolzen.

Platinsalz. 0.2 g der salzsauren Base wurden in wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Platinchloridlösung versetzt. Über Schwefelsäure fiel das Platinsalz in rhombischen Krystallen aus, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich waren. Aus Alkohol umkrystallisiert, resultierten lange, schöne Nadeln, die bei 176° schmolzen.

0.1624 g Sbst.: 0.0478 g Pt.

$(C_8H_{15}N, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 29.52. Gef. Pt 29.43.

---

[1]) Diese Berichte **18**, 9 [1885].

Oxydation des α'-Methyl-α-äthylol-piperidins zur α'-Methyl-α-piperidyl-essigsäure.

Koenigs und Happe[1]) hatten durch Oxydation des α-Äthylolpiperidins mit 5-prozentiger Chromsäurelösung die Piperidylessigsäure erhalten und hatten damit festgestellt, daß in der Seitenkette des Piperidinringes die endständige Alkoholgruppe in die Carboxylgruppe übergeführt werden kann, ohne daß die ganze Seitenkette oxydiert wird. In gleicher Weise wurde das α'-Methyl-α-äthylolpiperidin oxydiert, und es zeigte sich, daß sowohl die Seitenkette, als auch die Methylgruppe völlig intakt blieben.

6.5 g Alkin wurden in 26 g Wasser gelöst und 2.3 g Schwefelsäure hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde mit der Lösung von 15 g Chromsäure in 22.5 g Schwefelsäure und 300 g Wasser, das in drei Teilen stündlich hinzugefügt wurde, auf dem Wasserbade 8 Stunden erhitzt. Die überschüssige Chrom- und Schwefelsäure wurde mit der berechneten Menge Baryt gefällt, so daß die Lösung schwach sauer blieb. Der Niederschlag, sowie die Auskochungen wurden mit dem Pukallschen Tonfilter abgesaugt und die letzten Reste der Schwefelsäure durch Kochen mit überschüssigem Bariumcarbonat entfernt. Das klare, neutrale Filtrat wurde bis fast zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft und die letzten Reste Wasser über Schwefelsäure entzogen. Die Säure schied sich als ein gelblichweißes Pulver ab, das in Wasser äußerst leicht und in Alkohol leicht löslich ist. Der Schmelzpunkt lag bei 214°. Aus absolutem Alkohol zweimal umkrystallisiert, fiel die Säure in schönen, weißen, filzartigen Nadeln aus, die bei 219—220° schmolzen; der Schmelzpunkt änderte sich auch durch mehrfaches Umkrystallisieren nicht mehr.

0.1562 g Sbst.: 0.3536 g CO_2, 0.1321 g H_2O.

$C_8H_{15}O_2N$. Ber. C 61.10, H 9.61.
Gef. » 61.74, » 9.46.

Das salzsaure Salz wurde erhalten durch Hinzufügung verdünnter Salzsäure zur wäßrigen Lösung. Es krystallisierte über Schwefelsäure ähnlich wie die Säure selbst, ist in Wasser spielend, in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 192—206° unter Zersetzung.

Das Goldsalz. 0.2 g salzsaures Salz wurden in wenig Wasser gelöst und die berechnete Menge Goldchloridlösung hinzugefügt. Über Schwefelsäure krystallisierten schöne Nadeln, die in Wasser leicht löslich waren und den Schmp. 129—131° zeigten.

0.1648 g Sbst.: 0.0648 g Au.

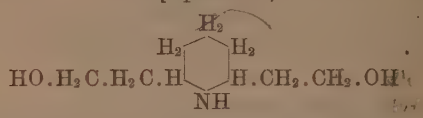
$(C_8H_{15}O_2N, HCl)AuCl_3$. Ber. Au 39.66. Gef. Au 39.36.

---

[1]) Diese Berichte **36**, 2904 [1903].

Das Platinsalz wurde gewonnen durch Zusammenfügen der berechneten Menge Chlorhydrat und Platinchloridlösung. Es fiel in körnigen Krystallen aus, die bei 207° schmolzen.

Reduktion des α, α'-Diäthylol-pyridins zum α, α'-Diäthylolpiperidin,



15 g krystallisiertes α', α-Diäthylolpyridin wurden mit 60 g Natrium und 250 g absolutem Alkohol der Ladenburgschen Reduktion unterworfen. Das gebildete Natriumalkoholat wurde mit Wasser zerstört und der abgeschiedene Alkohol scharf abgedampft. Die auf der Natronlauge schwimmende ölige Schicht des reduzierten Diäthylolpiperidins wurde 5-mal mit Äther ausgeschüttelt und mit Stangen-Pottasche getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt war sehr inkonstant, und das α', α-Diäthylolpiperidin ging beim erstmaligen Fraktionieren gelblich über. Die Fraktion von 165—172° bei 18 mm Druck wurde noch zweimal destilliert, worauf das Alkin als sehr schwerflüssiges, farbloses Öl bei 167—170° und 18 mm Druck überging. Der zwischen 168—169° siedende Anteil wurde zur Analyse genommen.

0.1330 g Sbst.: 0.3070 g CO_2, 0.1306 g H_2O.

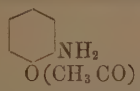
$C_9H_{19}O_2N$. Ber. C 62.35, H 11.00.
Gef. » 62.95, » 10.98.

Das α', α-Diäthylolpiperidin konnte durch Destillation nicht soweit gereinigt werden, daß es zu krystallisieren vermochte. Es wurde daher über das Pikrat gereinigt. Dieses wurde erhalten durch Hinzufügen der berechneten Menge alkoholischer Pikrinlösung zu der in Alkohol gelösten Base. Es krystallisierte in schönen Warzen, die bei 130—133° schmolzen. Das aus Alkohol umkrystallisierte Pikrat schmolz bei 136°.

Aus dem Pikrat wurde die freie, gereinigte Base nach der üblichen Methode gewonnen und in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der Lösung und nach dem Verdunsten des Äthers krystallisierte das α', α-Diäthylolpiperidin in schönen, drusenartig angeordneten Krystallen. Beim Umkrystallisieren vernichtete leider ein Mißgeschick das kostbare Material, so daß weder der Schmelzpunkt bestimmt, noch die Salze dargestellt werden konnten.

Versuche über intramolekulare Umlagerung der Acetylgruppe bei Piperidinbasen.

In einer Reihe von Arbeiten haben Auwers[1]) und seine Schüler gezeigt, daß sich bei acetylierten *o*-Amidophenolen vom Typus:



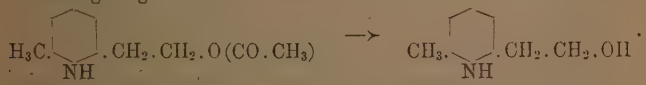
unter bestimmten Bedingungen eine intramolekulare Umlagerung in dem Sinne vollzieht, daß die in der Phenolgruppe den Wasserstoff ersetzende Acetylgruppe an den Stickstoff wandert und die Phenolgruppe sich rekonstruiert.

Tschunke[2]) fand, als er das jodierte Conhydrin acetylierte und es mit Kaliumcarbonat verseifte, um Conhydrin zurückzugewinnen, daß eine Verseifung nur teilweise stattgefunden hatte. Er fand einen Körper, der neutral reagierte, so daß die Vermutung nahe lag, daß auch hier die Acetylgruppe an den Stickstoff gewandert sei.

Obwohl Auwers ausdrücklich angibt, daß Wanderungen nur stattfinden bei Phenol-Abkömmlingen, nicht aber bei den *O*-Estern aromatischer Aminoalkohole, schien es nach der von Tschunke gemachten Beobachtung doch nicht unwahrscheinlich, daß auch bei Piperidin-Basen unter gewissen Bedingungen eine intramolekulare Umlagerung stattfindet.

Es wurde zunächst das Jodid des α'-Methyl-α-äthylol-piperidins mit der bimolekularen Menge Silberacetat 12 Stdn. anfangs gelinde, sodann auf 100° erhitzt. Das Silberacetat wurde frisch dargestellt, da das käufliche die acetylierende Wirkung teilweise verliert. Das gebildete Silberjodid und das überschüssige Silberacetat wurden abfiltriert und das noch gelöste Silberacetat durch vorsichtiges Hinzufügen von Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion gefällt. Diese salzsaure abfiltrierte Lösung wurde in zwei Teilen verarbeitet.

1. Die salzsaure Lösung wurde mit einem Überschuß von konzentrierter Pottaschelösung versetzt, dabei trat deutlich Conicein-Geruch auf. Die Lösung wurde viermal mit Äther ausgeschüttelt, mit Glaubersalz getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Unter 30 mm Druck ging bei 100—110° ein dickflüssiges Öl über, das in der Vorlage spontan krystallierte. Der umkrystallisierte Körper zeigte Geruch, Schmelzpunkt und Eigenschaften des α'-Methyl-α-äthylolpiperidins und reagierte stark alkalisch. Es war also keine Umlagerung zu dem *N*-acetylierten Alkin, sondern eine Verseifung eingetreten:



[1]) Ann. d. Chem. **360**, 2. [2]) Diss., Breslau 1909.

2. Da es wahrscheinlich war, daß die Umlagerung besser in der Wärme vor sich geht, so wurde die salzsaure Lösung des in der Seitenkette acetylierten Alkins am Rückflußkühler 8 Stunden mit Kaliumcarbonat gekocht. Es wurde dann in der oben beschriebenen Weise verfahren. Das Produkt war ebenfalls das α'-Methyl-α-äthylolpiperidin vom Schmp. 95—96°.

Acetylierung des α'-Methyl-α-äthylol-piperidins mit zwei Mol. Essigsäureanhydrid in der Wärme.

Da eine Acetylierung des Alkins über das Jodid mit Silberacetat auf dem oben beschriebenen Wege nicht gelungen war, wurde versucht, das Alkin direkt zu acetylieren. Es wurden 3 g α'-Methyl-α-äthylolpiperidin in der zweifach molekularen Menge Essigsäureanhydrid unter starker Kühlung in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben gelöst und mit Steigrohr zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das überschüssige Anhydrid wurde mit Wasser in die Säure übergeführt und das acetylierte Alkin mit Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt. Es schwamm als gelbes Öl auf der Carbonatlösung, das durch viermaliges Ausschütteln mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen mit Glaubersalz wurde der Äther verdampft und ein Teil des acetylierten Körpers unter gewöhnlichem Druck destilliert; er sott bei 290—300°. Da das Destillat nach Essigsäure roch und gelblich gefärbt war, so daß wahrscheinlich eine Zersetzung stattgefunden hatte, wurde der Hauptteil im Vakuum destillieri. Bei 25 mm Druck und 190—200° ging eine farblose, dicke Flüssigkeit über. Die mittlere Fraktion der wiederholten Destillation wurde zur Analyse genommen.

0.1388 g Sbst.: 0.3233 g CO_2, 0.1138 g H_2O.

Monoacetylderivat.	Ber.	C 64.78,	H 10.36.
Diacetylderivat.	»	» 63.36,	» 9.33.
	Gef.	» 63.53,	» 9.17.

Die Analyse stimmte demnach auf das am Stickstoff und in der Seitenkette acetylierte α'-Methyl-α-äthylol-piperidin.

Das spez. Gewicht dieses Körpers ist $d_4^{15} = 1.703$.

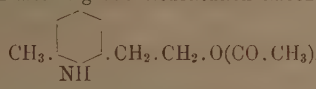
Verseifung des Diacetylalkins mit einprozentiger alkoholischer Salzsäure.

Um zu sehen, in welcher Stellung die Acetylgruppe am stabilsten ist und um so event. zu einem Monoacetylderivat zu gelangen, haben wir das Diacetylalkin in einprozentiger alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade zwei Stunden gekocht. Es zeigte sich jedoch, daß beide Acetylgruppen sich verseift hatten; es wurde das α'-Methyl-α-Äthylolpiperidin zurückgewonnen.

Acetylierung des α'-Methyl-α-äthylol-piperidins mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid in der Kälte.

2.2 g Essigsäureanhydrid wurden in 3 g α'-Methyl-α-äthylolpiperidin unter starker Kühlung bei Gegenwart von Eisessig allmählich eingetragen und dann 12 Stunden in den Eisschrank gestellt. Das etwa unveränderte Anhydrid

wurde mit Wasser zerstört. Bei Zufügen von konzentrierter Kaliumcarbonatlösung schied sich eine gelbe, ölige Schicht ab, die in Äther durch mehrfaches Ausschütteln aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Glaubersalz getrocknet und das Acetylderivat nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Es ging bei 25 mm Druck und 105—110° als eine leichte Flüssigkeit über, die stark alkalisch reagierte, stabile Salze bildete und Kaliumpermanganat nicht entfärbte. Dieses Alkin war demnach in der Seitenkette acetyliert und mußte folgende Konstitution haben:



0.1128 g Sbst.: 0.2665 g CO_2, 0.1022 g H_2O.

$C_{10}H_{19}O_2N$. Ber. C 64.78, H 10.36.

Gef. » 64.43, » 10.13.

Das Goldsalz beweist ferner die obige Konstitution. Es wurde erhalten durch Zusammenfügen des vorsichtig schwach salzsauer gemachten Acetylderivates mit der berechneten Menge Goldchloridlösung 1 : 10. Es fiel als klare, ölige Flüssigkeit aus, die sich nach etwa 12 Stunden in drusenförmig angeordnete Krystalle umwandelte. Es schmolz bei 118°.

0.2203 g Sbst.: 0.0827 g Au.

$(C_{10}H_{19}O_2N, HCl)AuCl_3$. Ber. Au 37.54. Gef. Au 37.58.

Versuch, das in der Seitenkette acetylierte α'-Methyl-α-äthylolpiperidin in das N-Acetylderivat umzulagern.

Durch die Acetylierung des Alkins mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid ist festgestellt worden, daß die Acetylgruppe mehr Neigung hat, in die Alkoholgruppe einzutreten, als das Wasserstoffatom am Stickstoff zu substituieren. Es wurde nunmehr versucht, durch Kochen mit stark umlagernden Mitteln, wie z. B. Eisessig, eine intramolekulare Umlagerung herbeizuführen. Das in der Seitenkette acetylierte Alkin wurde mit Eisessig 7 Stunden auf 100° erwärmt. Die Base wurde in der oben beschriebenen Weise abgeschieden, in Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Es resultierte aber das Ausgangsprodukt, eine intramolekulare Wanderung war nicht eingetreten.

Dieser und der vorhergehende Versuch beweisen, daß die Acetylgruppe bei der einfachen Einführung in das α'-Methyl-α-äthylolpiperidin nur in die Alkoholgruppe eintritt, und daß sie nicht wanderungsfähig ist.

Ob diese Tatsache für alle Piperidylalkine gilt, bleibt eine offene Frage, zumal ja die Methylgruppe in α'-Stellung, wie wir bei der Bildung des 8-Methylconidins gesehen haben, befähigt ist, im Molekül Veränderungen hervorzubringen.

324. C. Neuberg und H. Pollak: Über Kohlenhydrat-phosphorsäureester. II. Über Saccharose-schwefelsäure und die Phosphorylierung von Eiweiß.

[Aus der Chem. Abteil. des Tierphysiol. Instituts der Landw. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 27. Juni 1910.)

Vor einiger Zeit[1]) haben wir eine Methode bekannt gegeben, mit deren Hilfe sich die biologisch bedeutsamen Phosphorsäureverbindungen der Zucker und Aminosäuren synthetisch darstellen lassen. Beschrieben hatten wir bereits die Gewinnung der Saccharose-phosphorsäure, $C_{12}H_{21}O_{10}.O.PO_3H_2$, die in höchst einfacher Weise durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid in Chloroformlösung auf Rohrzucker bei Gegenwart von Kalkwasser entsteht:

$$2\,C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,POCl_3 + 5\,CaO = 3\,CaCl_2 + H_2O + 2\,C_{12}H_{21}O_{10}.O.PO_3Ca.$$

Außer der genaueren Beschreibung der chemischen Eigenschaften dieser Verbindung und ihres Verhaltens zu Hefe haben wir ausdrücklich Folgendes bemerkt:

»Die Untersuchung der Saccharosephosphorsäure wird fortgesetzt. Durch sinngemäße Abänderung der Methode, z. B. Verwendung von Calciumcarbonat u. a. m. an Stelle von Ätzkalk, läßt sich Phosphorsäure in das Molekül auch von reduzierenden Zuckern einführen, ferner in Aminosäuren. Durch Einwirkung von Kaliumpyrophosphat auf alkalische Rohrzuckerlösung ließ sich die Bildung von Kohlenhydratphosphorsäureestern nicht erreichen; dagegen liefert die Reaktion bei Verwendung von Kaliumpyrosulfat Schwefelsäureester, die sich auch durch Sulfurylchlorid bezw. Chlorsulfonsäure (analog der erwähnten Benutzung von Phosphoroxychlorid) herstellen lassen. Das Studium dieser Verbindungen, die wegen mannigfacher Beziehungen zu Substanzen und Vorgängen des tierischen und pflanzlichen Organismus (zu den Nucleinsäuren und Phosphorproteinen, zu den Problemen der Gärung und andererseits zu der Chondroitin-schwefelsäure-Gruppe) ein großes Interesse haben, möchten wir uns vorbehalten.«

In der vor einigen Wochen der philosophischen Fakultät der Berliner Universität eingereichten Dissertation des einen von uns (P.), ist eingehend über die Fortschritte dieser Untersuchung, namentlich über die Glucose-phosphorsäure, die Saccharose-schwefelsäure und die Phosphorylierung von Eiweiß, berichtet.

---

[1]) C. Neuberg und H. Pollak, Über Kohlenhydratphosphorsäureester. I. Über Saccharosephosphorsäure, Biochem. Zeitschr. **23**, 515 [1910].

Wir verweisen bezüglich der zahlreichen Einzelheiten auf diese Dissertation und die ausführliche Mitteilung in der Biochemischen Zeitschrift. Im Auszug möchten wir jedoch auch hier über diese Gegenstände berichten, da im letzten Hefte dieser Berichte (S. 1857) K. Langheld die Additionsfähigkeit des Metaphosphorsäureäthylesters, $C_2H_5O.PO_2$, an Leucin und Traubenzucker beschreibt; als Derivate der Äthylphosphorsäure haben die von Langheld skizzierten Verbindungen an sich nichts mit unseren eigentlichen Phosphorsäureestern bezw. Phosphaminsäuren zu tun.

Glucose-phosphorsäure.

Nach den in unserer ersten Mitteilung gemachten Angaben mußte zur Phosphorylierung der Glucose das für die Saccharose angewandte Verfahren insofern geändert werden, als die Umsetzung wegen der leicht angreifbaren Aldehydgruppe nur bei neutraler Reaktion verlaufen darf. An Stelle des Ätzkalks trat Calciumcarbonat.

In einer Lösung von 180 g reinem Traubenzucker in 3—4 l Wasser wurden 500 g gefälltes Calciumcarbonat fein verteilt. Dieser gut in einer Kältemischung gekühlten Suspension wurden allmählich unter ständigem Schütteln auf der Maschine (Flasche mit Bunsen-Ventil!) kleine Mengen mit Chloroform gemischten Phosphoroxychlorids hinzugefügt. Es traten im ganzen 154 g Phosphoroxychlorid, gelöst in etwa 500 ccm Chloroform, in Reaktion.

Ein Zeichen, daß das in der Mischung befindliche Phosphoroxychlorid verbraucht war, ergab sich in dem Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung. Es ist wegen der Empfindlichkeit der Glucosephosphorsäure für dauernd neutrale Reaktion Sorge zu tragen; die Mischung darf zu keiner Zeit Kongopapier bläuen. Das Schütteln nahm jedesmal 8—10 Stunden in Anspruch, weil sich das in Chloroform gelöste Oxychlorid mit wäßriger Calciumcarbonat-Suspension wesentlich langsamer umsetzt, als mit Ätzkalklösung. In Fällen, in denen die Flüssigkeit sofort nach Beendigung des Schüttelns auf das Filter gebracht worden war, bestand am andern Morgen saure Reaktion, da sich in dem durchs Filter gegangenen Chloroform noch unzersetztes Phosphoroxychlorid befunden hatte. Deswegen darf die Mischung erst nach 12—24-stündigem Stehen über dem Calciumcarbonat-Schlamm filtriert werden.

Der Rückstand, der sich aus übrig gebliebenem Calciumcarbonat und Calciumphosphat zusammensetzt, muß mehrfach sorgfältig mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Das Filtrat wurde im Vakuum zwischen 35° und 40° eingeengt; hierbei schieden sich noch Calciumcarbonat und stets auch Phosphat ab. Die gesamte Flüssigkeitsmenge wurde auf ungefähr 1 l gebracht, klar filtriert und in die vierfache Menge Alkohol eingetropft, wobei das Calciumsalz des Glucosephosphorsäureesters ausfiel. Die Lösung des glucosephosphorsauren Cal-

ciums und des Calciumchlorids weiter einzuengen, war nicht angängig, weil sich in stärkerer Konzentration beim Eintropfen in Alkohol größere Mengen des Calciumchlorids mit ausschieden und der ausfallenden Substanz eine schmierige bis ölige Konsistenz gaben. Um das Calciumglucophosphat vom mitgerissenen Calciumchlorid zu reinigen, haben wir den Niederschlag auf der Nutsche abgesaugt, im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure von Alkohol befreit, in Wasser gelöst und wiederum mit Alkohol gefällt. Dieses Verfahren muß 4—5-mal bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion wiederholt werden. Die Analysen der gereinigten Substanz ergaben folgende Werte:

0.3559 g Sbst.: 0.2792 g CO_2, 0.1315 g H_2O. — 0.2125 g Sbst.: 0.1660 g CO_2, 0.0841 g H_2O. — 0.2469 g Sbst.: 0.0950 g Asche. — 0.3246 g Sbst.: 0.0537 g CaO, 0.1092 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.4153 g Sbst.: 0.0692 g CaO, 0.1399 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_6H_{11}O_9PCa + 2H_2O$.

Ber.	$Ca_2P_2O_7$ 38.02,	Ca 11.97,	P 9.28,	C 21.55,	H 4.49.
Gef.	» 38.47,	» 11.83, 11.92,	» 9.35, 9.41,	» 21.40, 21.31,	» 4.13, 4.42.

Eine direkte Wasserbestimmung war unmöglich, da das Wasser erst bei Temperaturen entweicht, wo die Substanz bereits unter Bräunung Phosphorsäure abspaltet.

Die Ausbeuten an Calciumsalz der Glucosephosphorsäure sind im Vergleich mit denen bei der Saccharosephosphorsäure erheblich geringer. Es liegt dies daran, daß die Phosphorylierung bei Gegenwart von Calciumcarbonat an sich schlechter verläuft, als bei Anwesenheit von Ätzkalk. Hinzu kommt, daß beim Einengen selbst bei 40° aus der gepaarten Phosphorsäure dauernd Calciumphosphat wieder abgespalten wird, und schließlich hält die große Menge des entstandenen Chlorcalciums bei der Fällung mit Alkohol einen Teil des Calciumglucophosphates in Lösung.

Das Calciumsalz des Glucosephosphorsäureesters ist ein weißes, luftbeständiges Pulver, das in Wasser löslich ist. Die Lösung des reinen Salzes gibt weder mit Bleizucker noch mit Bleiessig einen Niederschlag, wohl aber mit Bleiessig und Ammoniak.

An welcher Stelle die Phosphorsäure in das Traubenzucker-Molekül eingetreten ist, läßt sich vorläufig ebensowenig wie bei der Saccharose-Verbindung angeben; nur der Glucosid-Typus läßt sich ausschließen, da die Verbindung glatt Fehlingsche Lösung reduziert.

Ebenso wie die Saccharosephosphorsäure gibt die Glucosephosphorsäure mit Magnesiamixtur und mit Ammoniummolybdat keine Reaktion, sondern es ist nötig, durch vorangehendes Kochen mit Mineralsäuren die Substanz zu spalten. Die Zerlegung tritt bei der Glucosephosphorsäure leichter ein. Während saccharosephosphorsaures Calcium gegen siedendes Wasser beständig ist und erst bei

160° unter Druck etwa zur Hälfte verseift wird, genügte es bei dem Calciumglucophosphat, mit Wasser im Einschlußrohr 4 Stunden lang im Dampfbade (auf 100°) zu erhitzen, um 87 % der Verbindung zu spalten.

Es wurden 0.2154 g Substanz in 10 ccm Wasser gelöst und der beschriebenen Behandlung im Schießrohr unterworfen. Alsdann wurde die Flüssigkeit mit Barytwasser versetzt und sofort abfiltriert. Aus der Lösung des Niederschlages in verdünnter Salpetersäure wurde die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat gefällt und in bekannter Weise in Magnesiumpyrophosphat übergeführt.

Gewogen wurden 0.0597 g $Mg_2P_2O_7$; da 0.2154 g des Salzes 0.0684 g $Mg_2P_2O_7$ geben könnten, sind also 87.4 % der in organischer Bindung vorhandenen Phosphorsäure abgespalten worden.

Das Filtrat der im Einschlußrohr erhitzten Lösung des Glucosephosphorsäureesters wurde mit Schwefelsäure vom Baryt befreit, die Säure mit Soda neutralisiert und alsdann wieder mit einem Tropfen Milchsäure angesäuert, damit wir eine Gärungsprobe vornehmen konnten. Gleichzeitig wurde etwa 0.1 g des Esters mit Hefe, zur Kontrolle ein Röhrchen mit Wasser und Hefe und ein zweites mit Traubenzucker und Hefe angesetzt. Die Kontrollproben verliefen einwandsfrei; der unverseifte Ester gor nicht, während der verseifte Kohlensäure lieferte. Es ergibt sich also einmal, daß bei der Verseifung von Calciumglucophosphat durch siedendes Wasser Traubenzucker zurückgebildet wird, und dann auch hier die Tatsache, daß die Einführung von Phosphorsäure in den Traubenzucker die Gärfähigkeit aufhebt. Daß nicht etwa die Anwesenheit von Calciumionen die Hefe in ihrer Wirkung behindert, ergibt sich aus der früher beschriebenen Versuchsanordnung, die bei den Gärungsproben des Saccharosephosphorsäureesters getroffen wurde.

Saccharose-schwefelsäure.

90 g Rohrzucker wurden zusammen mit 80 g Ätzkali und 400 ccm Wasser gelöst und auf dem Wasserbade auf eine Temperatur von 60—70° gebracht. In diese Lösung wurden nach und nach in kleineren Portionen 64 g feingepulvertes Kaliumpyrosulfat gebracht. Das Eintragen dauert 8 Stdn., und vor jedem neuen Zusatz ist durch reichliches Schütteln für möglichste Lösung Sorge zu tragen. Man überläßt zum Schluß das Gemisch 12 Stdn. sich selbst, neutralisiert genau mit Essigsäure und fällt mit einer konzentrierten Lösung von Bariumacetat alle anorganische Schwefelsäure aus. Der massige Bariumsulfat-Niederschlag muß sehr gut ausgewaschen und die infolgedessen stark verdünnte Flüssigkeit zunächst im Vakuum eingeengt werden. Bleiessig erzeugt nunmehr auf Zusatz von Ammoniak eine

reichliche Fällung, die abfiltriert und bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen wird. Der Bleiniederschlag wird dann mit Wasser angerieben und mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Bariumcarbonat vollständig zerlegt. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum eingeengt, abermals klar filtriert und in Alkohol eingetropft. Der entstandene weiße, flockige Niederschlag wurde zur Entfernung anhaftenden Rohrzuckers, der ja auch durch Bleiessig und Ammoniak gefällt wird, mehrfach in Wasser gelöst und wieder mit Alkohol niedergeschlagen. Das erhaltene Barium-saccharosulfat stellt ein durchaus luftbeständiges, weißes Pulver dar, das leicht in Wasser löslich ist. Die wäßrige Lösung gab allein mit Bleiessig und Ammoniak eine Fällung. Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber nach dem Kochen mit Mineralsäuren.

0.1365 g Sbst.: 0.0573 g Asche. — 0.3417 g Sbst.: 0.3207 g CO_2, 0.1137 g H_2O. — 0.2611 g Sbst.: 0.2461 g CO_2, 0.0879 g H_2O. — 0.1756 g Sbst. (nach dem Aufschließen) 0.0728 g $BaSO_4$ (Ba-Best.), 0.0727 g $BaSO_4$ (S-Best.).

$$C_{12}H_{20}O_{10}.\underbrace{O.SO_3}_{Ba}.$$

Ber. $BaSO_4$ 41.83, Ba 24.55, S 5.73, C 25.85, H 3.59.
Gef. » 41.97, » 24.40, » 5.69, » 25.59, 25.71, » 3.72, 3.76.

Die Ausbeute betrug etwa 15 g.

Das Salz wird, wie das analoge Calciumsalz, wohl am besten als Halbsaccharat aufgefaßt von der wahrscheinlichen Formel:

$$C_{12}H_{20}O_{10}.\underbrace{O.SO_3}_{Ba} \text{ bezw. } C_{12}H_{20}O_{10}.\underbrace{O.SO_3}_{Ca}.$$

Eine solche Zusammensetzung, d. h. Salzbildung gleichzeitig an einem alkoholischen Hydroxyl und an der eigentlichen sauren Gruppe, ist vielfach beobachtet, beispielsweise bei den komplexen Salzen der Weinsäure, der Chondroitin-schwefelsäure[1]), beim Isoserin[2]), bei der α-Oxy-β-aminobuttersäure[3]), bei der α- und β-2-Amino-glucoheptonsäure[4]), bei der Cysteinsäure[5]) u. a.

In den Saccharosulfaten haftet die Schwefelsäure sehr fest. Zu ihrem Nachweise ist Schmelzen mit Soda und Salpeter erforderlich oder mehrmaliges Eindampfen mit Königswasser bis fast zur Trockne. Hydrolyse tritt auch beim Kochen mit Salzsäure allein ein, doch scheiden sich hierbei Huminstoffe aus, und zwar in dunklen Flocken,

[1]) O. Schmiedeberg, Arch. f. experim. Path. 28, 355 [1891].
[2]) E. Fischer und H. Leuchs, diese Berichte 35, 3787 [1902].
[3]) C. Neuberg, Biochem. Ztschr. 1, 282 [1906].
[4]) C. Neuberg und H. Wolff, diese Berichte 35, 4012 [1902] und 36, 618 [1903].
[5]) E. Friedmann, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 3, 1 [1903].

welche die Erkennung des ausgefallenen Bariumsulfats erschweren. Auf Zusatz von Salpetersäure bleibt die Lösung dagegen farblos.

Das Bariumsaccharosulfat dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts:

$$[\alpha]_D^{29} = +26.09^0.$$

($\alpha = +2.31^0$; $l = 2$; in 10.2117 g Lösung waren 0.4426 g Substanz.)

Auf Zusatz von so viel kalter Salzsäure zu der Bariumverbindung, daß gerade die freie Säure entsteht, erhält man eine Flüssigkeit, die bald Fehlingsche Lösung reduziert. Daraus ist zu entnehmen, daß die freie Saccharoseschwefelsäure gespalten wird.

Ganz entsprechend der beschriebenen Darstellung des Bariumsalzes erhält man das Calcium-saccharosulfat, wenn man die Zerlegung der rohen Bleiverbindung der Rohrzucker-schwefelsäure in Gegenwart von kohlensaurem Calcium (statt von $BaCO_3$) vor sich gehen läßt. Das Calciumsalz bildet ebenfalls ein luftbeständiges, weißes Pulver und zeigt sehr ähnliche Eigenschaften.

0.1881 g Sbst.: 0.2130 g CO_2, 0.0725 g H_2O. — 0.1616 g Sbst.: 0.1821 g CO_2, 0.0669 g H_2O. — 0.1560 g Sbst.: 0.0472 g Asche. — 0.3903 g Sbst.: 0.0464 g CaO, 0.1957 g $BaSO_4$. — 0.2176 g Sbst.: 0.1089 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{22}O_{10}.O.SO_3$.
Ca

Ber. $CaSO_4$ 29.56, Ca 8.69, S 6.95, C 31.31, H 4.35.
Gef. » 30.05, » 8.50, » 6.88, 6.87, » 30.88, 30.73, » 4.22, 4.59.

Das Calciumsalz entwickelt mit Hefe nur wenig Kohlensäure; nach vorangegangener Spaltung tritt starke Gährung ein. Hierüber ausführlich siehe Biochem. Ztschr. **26**, Heft 5 und 6 [1910].

Phosphorylierung von Eiweiß.

Die natürlich vorkommenden Verbindungen von Kohlenhydraten mit Phosphorsäure sind unzweifelhaft als Ester aufzufassen. Dagegen liegen über die Bindungsart des Phosphors in den Phosphorproteinen bisher keine entscheidenden Angaben vor. Sicher ist, daß der Phosphor in diesen Verbindungen als ein Derivat der Phosphorsäure enthalten ist, denn die Totalhydrolyse durch Säuren oder Alkalien liefert gewöhnliche H_3PO_4, und zu dem gleichen Ergebnis führt die Einwirkung von Verdauungsenzymen. Da es sich unzweifelhaft nicht um phosphorsaure Salze, um Eiweißphosphate, handelt, kommen vornehmlich zwei Möglichkeiten in Betracht.

1. Entweder ist die Phosphorsäure esterartig mit Hydroxylgruppen bestimmter Eiweißbausteine verknüpft. Solche liegen im Tyrosin, dann in den eigentlichen Oxy-aminosäuren, wie Serin, Oxy-pyrolidin-carbonsäure und Diamino-trioxy-dodecan-

säure, vor. Oder 2. Die Phosphorsäure tritt mit Amino- bezw. Iminogruppen des Eiweißes zu säureamidähnlichen Verbindungen, zu Substitutionsprodukten der Phosphaminsäure $NH_2.PO(OH)_2$ bezw. des Phosphamids, $O:P(NH_2)_3$ etc. zusammen.

Sowohl hinsichtlich der Auffassung der natürlichen Phosphorproteine wie in mancher anderen Richtung bietet eine künstliche Verknüpfung von Phosphorsäure mit Aminosäuren bezw. mit Eiweißstoffen ein Interesse.

Es gestaltet sich jedoch die Einführung anorganischer Säurereste, speziell von Phosphorsäure, hier schwieriger als bei den Zuckern.

Behandelt man die Lösungen einfacher Aminosäuren[1]), z. B. von Glykokoll, Alanin, Leucin, Tyrosin, Serin, Asparaginsäure oder von Diaminopropionsäure mit Phosphoroxychlorid bei Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien oder Erdalkalien, so läßt sich auch hier mit Leichtigkeit die Entstehung einer organischen Phosphorsäure-Verbindung dartun; denn entfernt man die anorganischen Phosphate mit Magnesiummixtur, so findet sich in der Lösung noch reichlich Phosphor, der erst nach der Veraschung nachweisbar wird.

Allein die Isolierung der Aminosäuren-Phosphorsäure-Verbindungen in völlig reinem Zustande ist bisher nicht geglückt. Unter den Bedingungen, die eine Abscheidung der anorganischen Phosphorsäure ermöglichen, z. B. Ausfällung mit Bariumsalzen, wird auch aus der gepaarten Verbindung Phosphorsäure zu einem Teile wieder abgespalten, und die Trennung von unveränderter Aminosäure und phosphoryliertem Produkt ist bisher nicht in befriedigender Weise gelungen. Dieses Verhalten, insbesondere die lockere Bindung der Phosphorsäure, erinnert weitgehend an die entsprechenden Eigenschaften der durch Ferment-Hydrolyse aus den natürlichen Phosphorproteinen erhaltenen phosphorhaltigen Proteosen. Die phosphorhaltigen Casein-albumosen, deren bestbekannter Vertreter die Paranucleinsäure von E. Salkowski[2]) ist, sowie die nahe verwandte natürliche Polypeptid-phosphorsäure von A. Reh[3]) spalten auch leicht Phosphorsäure ab; die Bindung der Phosphorsäure scheint noch lockerer zu sein, wenn man den Abbau über die Albumosenstufe hinaus ausdehnt, indem bisher phosphorhaltige niedere Aminosäuren-Verbände bei der Hydrolyse nicht isolierbar gewesen sind.

Dagegen scheint sich mit zunehmender Molekulargröße, z. B. bei den Proteinen selbst, auch die Haftfestigkeit der Phosphorsäure zu erhöhen. Aus diesem Grunde haben sich die erwähnten Schwierigkeiten der Isolierung umgehen lassen, wenn man die Reaktion mit phosphorsäurefreien Eiweißkörpern, z. B. mit Blutglobulin oder Lact-

---

[1]) oder deren Ester.

[2]) Ztschr. f. physiol. Chem. **27**, 297 [1899]; **32**, 245 [1901].

[3]) Beitr. zur chem., Physiol u. Pathol. **11**, 1 [1908].

albumin vornimmt. Dann erhält man leicht phosphorylierte Produkte, für die man einen ähnlichen Bau annehmen muß, wie für die natürlichen Phosphorproteine zuvor ausgeführt worden ist.

Die Isolierung wird hier durch den Umstand erleichtert, daß man aus mit Phosphoroxychlorid usw. behandelten alkalischen Eiweißlösungen die künstliche Phosphorverbindung durch Ansäuern mit Essigsäure zur Abscheidung bringen kann, wobei natürlich die Alkaliphosphate in Lösung bleiben.

Durch besondere Versuche (s. Biochem. Ztschr. **26**, 529 [1910]) haben wir sichergestellt, daß keine Eiweißphosphate, sondern wirkliche organische Phosphorverbindungen vorliegen. Aus einer alkalischen, mit überschüssigem Trikaliumphosphat versetzten Proteinlösung fällt Essigsäure wieder phosphorfreies Eiweiß.

Die künstlichen Phosphoreiweißverbindungen ähneln den natürlichen Phosphorproteinen in der Zusammensetzung und im Verhalten, insofern auch, als sie durch tryptisches Ferment verdaut werden und dabei Phosphorsäure abspalten; durch Pepsin entstehen zunächst, ganz wie bei dem Casein, phosphorhaltige Albumosen.

Vor längerer Zeit hat Bechhold[1]) eine Reaktion zwischen Eiereiweiß und Phosphoroxychlorid beobachtet, jedoch ohne Kühlung unter Bedingungen gearbeitet, bei welchen nach seinen Angaben das Eiereiweiß stark verändert wurde.

Benutzt wurden: Lactalbumin sowie Blutglobulin, bei denen die Reaktion in gleicher Weise verlief. Bekanntlich haftet den natürlichen Proteinen häufig Calciumphosphat an. Die angewandten Eiweißkörper waren in üblicher Weise derart gereinigt, daß sie nicht mehr als Spuren von Phosphor enthielten, insbesondere gaben 4.0 g des Lactalbumins nach der Schmelze mit Soda-Salpeter mit Ammoniummolybdat in salpetersaurer Lösung nur eine Gelbfärbung, aber keine Fällung.

7.5 g dieses staubfeinen Lactalbumins wurden in 100 ccm Wasser verteilt und nach und nach mit gerade so viel einer Lösung von 16.8 g Ätzkali in 300 ccm Wasser versetzt, daß bei heftigem Schütteln, event. unter gelindem Erwärmen auf 30°, möglichst rasch alles in Lösung ging. Zu der in einer Kältemischung gut gekühlten Flüssigkeit wurde unter stetem Schütteln allmählich eine Mischung von 16 g Phosphoroxychlorid mit 80 ccm Chloroform[2]) getropft und dabei gleichzeitig

---

[1]) Ztschr. f. physiol. Chem. **34**, 122 [1901].

[2]) Die eiweißfällende Wirkung des Chloroforms (E. Salkowski, Ztschr. f. physiol. Chem. **31**, 329 [1900]) kommt in den alkalischen Lösungen nicht zur Geltung.

der Rest der genannten Lauge, sowie noch 16.8 g Ätzkali in 100 ccm Wasser zugefügt. Die Prozedur erforderte etwa 4—6 Stdn. Dann wurde das Chloroform im Scheidetrichter abgelassen und aus der klar filtrierten Lösung durch Zusatz von Essigsäure bis zur gerade deutlichen sauren Reaktion das phosphorylierte Produkt gefällt. Die Abscheidung kann durch Eintragen von Kochsalz oder von Ammoniumsulfat vervollständigt werden; auch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade ist nützlich.

Die in weißen Flocken abgeschiedene Substanz wird abfiltriert, auf dem Filter mit Wasser bis zum Verschwinden der Reaktionen auf Phosphorsäure und Chlor ausgewaschen und dann mit Alkohol und Äther behandelt. Es resultiert ein weißes Pulver, das nach dem Trocknen schwach gelb erscheint.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 105° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1796 g Sbst. ergaben (nach Kjeldahl) 0.0744 g N. — 1.4066 g Sbst. ergaben 0.0634 g $Mg_2P_2O_7$ (= 0.0176 g P). — 0.4971 g Sbst.: (nach Kjeldahl) 0.0783 g N. — 0.1803 g Sbst.: 24.6 ccm N (18°, 757 mm). — 0.1212 g Sbst.: 0.2333 g CO_2, 0.0774 g H_2O. — 1.5115 g Sbst.: 0.0694 g $Mg_2P_2O_7$ (= 0.0193 g P). — 1.2132 g Sbst.: 0.0688 g $BaSO_4$ (= 0.00945 g S).

Gef. C 52.49, H 7.09, N 15.51, 15.75, 15.69, P 1.25, 1.28, S 0.78.

Die Ausbeute betrug 3.7 g.

Es läßt sich natürlich nicht ohne weiteres behaupten, daß die phosphorylierte Verbindung frei vom Ausgangsmaterial ist. Sie verändert jedoch durch Umfällen aus Kalilauge durch Essigsäure ihre Zusammensetzung nicht. Im Gegensatz zum Lactalbumin hat das phosphorylierte Produkt, wie die natürlichen Nucleoalbumine, deutlich saure Eigenschaften. Beachtenswert ist, daß die Zusammensetzung der des wichtigsten Phosphorproteins, des Caseins (C 52.96, H 7.05, N 15.65, P 0.85, S 0.76 nach Hammarsten), sehr ähnlich ist.

Die Phosphorylierung in wäßriger Lösung hat sich vielfacher Anwendung fähig erwiesen; inzwischen hat Hr. cand. phil. Kretschmer die Galaktose-phosphorsäure und die Fructose-phosphorsäure dargestellt.

325. Georges Karl: Über einige neue Thoriumsalze.

(Eingegangen am 24. Mai 1910.)

1. Thoriumpikrat, $Th(C_6H_2N_3O_7)_4 + 10\,H_2O$, läßt sich gewinnen, indem eine wäßrige, heiße Thoriumnitratlösung mit pikrinsaurem Ammonium versetzt wird. Das Thoriumpikrat setzt sich sofort als Öl auf dem Boden des Gefäßes ab, wo es mehrmals mit wenig heißem Wasser gewaschen wird. Beim Erkalten erstarrt das Öl als eine gelbe, harte, krystallinische Substanz, die ge-

pulvert und auf einer Tonplatte getrocknet wird. Die Fällung des Thoriums durch Pikrinsäure ist nicht quantitativ [1]). Auf diese Weise gewonnen, krystallisiert Thoriumpikrat in mikroskopischen, strahlenförmig angeordneten Nadeln. Das Thoriumpikrat besitzt einen merkwürdig niedrigen Schmelzpunkt (52—53°). Läßt man es nach dem Schmelzen langsam erkalten, so bleibt es im geschmolzenen Zustande und erstarrt erst gegen 32°. Auf bloßer Flamme erhitzt, explodiert es. Zur Analyse wurde Thoriumpikrat mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, die Schwefelsäure abgedampft, das Sulfat im Platintiegel bis zu konstantem Gewicht stark erhitzt und das Thorium als reines Thoriumoxyd gewogen. Das Krystallwasser wurde bei 105° bestimmt; außerdem wurden noch einige Verbrennungen ausgeführt.

Berechnet für $Th(C_6H_2N_3O_7)_4 + 10H_2O$		Gefunden I.	II.	III.
ThO_2	19.96	19.73	19.98	19.81 %
C	21.74	21.52	21.63	21.62 »
H	0.61	0.76	0.69	0.81 »
H_2O	13.60	13.78	13.93	13.69 »

Das entwässerte Pikrat bildet eine glasige, gelbe, durchscheinende Substanz, welche bei 100° noch nicht flüssig ist. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden im Thermostaten bei 25° nach dreistündigem Rühren durchgeführt, und das Salz wurde nach Verwandlung in Oxyd gewogen. Gefunden:

I. 100 ccm Wasser bei 25° lösen 0.3050 g $Th(C_6H_2N_3O_7)_4 + 10H_2O$
II. 100 » » » 25° » 0.3054 » »

2. Thoriumhippurat: $(C_6H_5.CO.NH.CH_2.COO)_4Th$. Die wäßrige Lösung des Thoriumnitrats wird mit der berechneten Menge Ammoniumhippurat versetzt, wobei eine weiße Fällung stattfindet. Nach dem Waschen mit heißem Wasser wurde der Niederschlag auf einer Tonplatte getrocknet und durch Verbrennung analysiert.

Berechnet für $(C_6H_5.CO.NH.CH_2.COO)_4Th$		Gefunden. I.	II.	III.
ThO_2	28.00	27.97	27.86	28.20 %
C	45.72	45.56	—	45.62 »
H	3.41	3.63	—	3.70 »

Thoriumhippurat bildet ein weißes krystallinisches Pulver, in verdünnter HCl, H_2SO_4 und HNO_3 löslich, in $CH_3.COOH$ leicht löslich, in Wasser nur wenig. Gefunden:

100 ccm Wasser bei 25° lösen 0.0318 g $(C_6H_5.CO.NH.CH_2.COO)_4Th$.

3. Basische Thoriumchloracetate lassen sich gewinnen, indem man basisches, frisch vorbereitetes Thoriumcarbonat mit der betr. chlorierten Essigsäure versetzt.

a) Basisches Thoriummonochloracetat $(ClCH_2.COO)_2Th(OH)_2 + H_2O$, krystallisiert aus heißem Alkohol in sehr kleinen weißen Nadeln.

---

[1]) Vergl. Floyd J. Metzger, Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 904 [1902].

b) Basisches Thoriumdichloracetat, $(Cl_2CH.COO)_2Th(OH)_2$, aus Alkohol krystallisiert, erscheint als kleine Prismen welche sich beim Abdampfen der Lösung zusammenfügen und Schuppen bilden.

c) Basisches Thoriumtrichloracetat, $(Cl_3C.COO)_2Th(OH)_2$, bildet glänzende, durchsichtige, kleine Oktaeder, die Krystallwasser enthalten, welches sie aber schon an der Luft teilweise verlieren indem sie weiß und undurchsichtig werden.

Die Eigenschaften und Analysen dieser verschiedenen Verbindungen, sowie Experimente über Thoriumborat werden in einer späteren umfangreicheren Abhandlung veröffentlicht werden.

Zum Schluß erlaube ich mir noch Hrrn. Prof. H. Erdmann meinen besten Dank für seine gütigen Ratschläge auszusprechen.

Berlin, Anorganisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule.

---

326. M. Busch: Bemerkungen zu der Abhandlung von A. Hantzsch über Homochromisomerie.

(Eingegangen am 23. Juni 1910.)

Hr. Hantzsch hat in der oben genannten Arbeit im letzten Heft dieser Berichte (S. 1651) übersehen, daß E. Pungs und ich[1]) die beiden Formen des Methyl-pikryl-anilins zuerst als solche erkannt und auch die gegenseitige Umwandlung bereits durchgeführt haben.

Wenn in einer Fußnote der zweiten Abhandlung »Über Chromoisomerie und Homochromisomerie von Nitranilinen« (S. 1663) gerügt wird, daß wir in der oben zitierten Publikation verschiedenfarbige Nitraniline als Isomere bezeichnet haben, ohne ihr Molekulargewicht zu bestimmen und den Nachweis ihrer Isomerie zu liefern, so möchte ich darauf erwidern, daß wir nach dem ganzen Verhalten der fraglichen Verbindungen Polymerie allerdings für sehr unwahrscheinlich gehalten haben, und ebenso scheint es den HHrn. Sudborough und Picton[2]) ergangen zu sein, die schon vor 4 Jahren »these examples of isomerism« erwähnen. Damit soll natürlich die Notwendigkeit der Molekulargewichtsbestimmung durchaus nicht in Abrede gestellt sein. Wir waren aber gar nicht in der Lage, die neu aufgefundenen, verschiedenfarbigen Pikrylaniline — je zwei Formen von Pikryl-*m*- und -*p*-toluidin, die Hantzsch auch beschreibt — näher zu studieren, und mußten uns auf die Wiedergabe der vorhandenen experimentellen Daten beschränken, nachdem Hr. Geheimrat Hantzsch mich davon in Kenntnis gesetzt hatte, daß die Lösung der Isomeriefrage bereits seit längerer Zeit in seinem Laboratorium in Angriff genommen worden war.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 546. [2]) Journ. Chem. Soc. **89**, 586.

327. H. v. Halban: Über die leichte Bildung von Benzyläthern.

(Eingegangen am 23. Juni 1910.)

In einer kürzlich[1]) unter diesem Titel erschienenen Arbeit hat J. v. Braun gezeigt, daß man Äther des Benzyls und seiner Homologen in guter Ausbeute erhalten kann, indem man die betreffenden Bromide mit Alkoholen ohne irgend welchen Zusatz kocht.

Da der Verfasser die Meinung ausspricht, daß diese Reaktion noch nicht beobachtet worden ist, möchte ich darauf aufmerksam machen, daß ich vor einiger Zeit[2]) in ganz anderem Zusammenhange die Tatsache, daß Benzylhalogenide mit Alkoholen direkt unter Ätherbildung reagieren, gefunden und festgestellt habe, daß auch Allylhalogenide dieses Verhalten zeigen.

Übrigens habe ich mich inzwischen davon überzeugt, daß die erwähnten Halogenverbindungen auch mit Phenolen und Carbonsäuren in dieser Weise reagieren.

---

[1]) Diese Berichte **43**, 1350 [1910].

[2]) Ztschr. f. physikal. Chem. **67**, 130 [1909].

Berichtigung.

Jahrgang **43**, Heft 9, S. 1644, 112 mm v. o. lies: »Tantals 183, während zurzeit ..... Atomgewichtskommission der Wert Ta = 181 aufgenommen ist.«

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorfer Straße 26.

Sitzung vom 11. Juli 1910.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vizepräsident.

Nachdem das Protokoll der letzten Sitzung genehmigt ist, hält der Vorsitzende folgende Ansprache:

»Wir beklagen den Verlust unseres Mitgliedes, des Professors an der Technischen Hochschule in Charlottenburg, Dr.

HUGO ERDMANN,

der im Alter von 48 Jahren am 25. Juni d. J. ein Opfer seiner Vorliebe für den Segelsport geworden ist. Erdmanns Lehrbuch der anorganischen Chemie bleibt als ein Denkmal seiner Haupttätigkeit im Gebrauch. Seine ersten wissenschaftlichen Arbeiten stammen aus dem Universitätslaboratorium zu Straßburg, wo er sich an den Untersuchungen seines Lehrers Fittig über die ungesättigten Säuren mitbeteiligte. Im Laufe dieser Arbeiten gelang ihm die Synthese des α-Naphthols aus Phenyl-isocrotonsäure. Im Jahre 1883 übernahm er eine Assistentenstelle an dem unter Leitung von Volhard stehenden Universitätslaboratorium in Halle. Dort habilitierte er sich im Jahre 1885; später begründete er — ebenfalls in Halle — ein eigenes Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie. Aus Halle veröffentlichte er eine größere Anzahl von Untersuchungen, meist über Gegenstände der organischen Chemie, zum Teil aber auch auf dem Gebiet der anorganischen Chemie. Im Jahre 1901 wurde Erdmann an die Technische Hochschule in Charlottenburg als Leiter des anorganisch-chemischen Laboratoriums berufen. Er widmete sich nunmehr in erster Linie der anorganischen Chemie. Hervorgehoben seien die Untersuchungen über Orthosalpetersäure und die durch die Wasserabspaltung daraus entstehenden Verbindungen, sowie über das gelbe Arsen.

Der Vorstand hat bereits der Witwe des Verstorbenen seine Teilnahme an diesem ungewöhnlichen Trauerfall bezeugt, und ich bitte Sie, sich zur gleichen Beileidsbezeugung von Ihren Sitzen zu erheben.«

Hierauf begrüßt der Vorsitzende das auswärtige Mitglied, Hrn. Dr. G. Barger (London), sowie als Gast Hrn. Prof. Dr. Giesel (Braunschweig) und legt das unten abgedruckte Protokoll über die am 7. Mai stattgehabte Sitzung des »Ausschusses zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes« vor.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Klages, Prof. Dr. A., Salbke-Westerhüsen;
Anthes, Eugen, Karlsruhe;
Kohn, Nobert, » ;
Ruzicka, L., » ;
Clar, Karl, » ;
Göller, H., » ;
Borchers, Dr. F., Oker am Harz;
Löbel, A., Charlottenburg:
Voß, R., Höchst a. M.;
Löw, Dr. O., Höchst a. M.:
Edlbacher, S., Graz;
Pansky, Dr. A., Zürich;
Rosceu, A., München;
Kerkovius, B., » ;
Haas, J., Würzburg;
Eller, W., » ;
Maschmeyer, A., Amsterdam:
Rindl, Prof. Dr. M., Bloemfontein.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Weyl, Kommerzienrat, Dr. C., Bensheim (durch J. F. Holtz und R. Daum);
Piccard, Dr. Jean, Arcisstr. 1, München (durch O. Dimroth und H. Wieland);
Topp, Ernst, Brunswicker Str. 2, Kiel (durch C. Harries und O. Mumm);
Stockhausen, Dr. Friedrich, Weißfrauenstr. 7—9, Frankfurt a. M. (durch B. Lepsius und P. Jacobson).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

208. Wissenschaftliche und Industrielle Berichte von Roure-Bertrand fils. 3. Serie, Nr. 1. Grasse 1910.
773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, begründet von F. B. Ahrens, herausgegeben von W. Herz. XV. Band, Heft 7: M. Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe. Stuttgart 1910.
1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von C. Friedheim, fortgesetzt von F. Peters. 7. Auflage. Lieferung 124—127. Heidelberg 1910.
849. Beckurts, H., Die Methoden der Maßanalyse. Unter Mitwirkung von O. Lüning. 1. Abteilung. Braunschweig 1910.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus.

Der Schriftführer: F. Mylius.

Protokoll

über die Sitzung des „Ausschusses zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes“ zu Berlin in der Kaiserl. Technischen Prüfungsstelle

am 7. Mai 1910, nachmittags 3 Uhr.

Anwesend sind:

Prof. Dr. A. Bömer	für die Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.
Direktor Dr. A. Beythien	
Direktor Fr. Lüty	für den Verein Deutscher Chemiker.
Hofrat Dr. A. Forster	für den Verband selbständiger öffentlicher Chemiker.
Dr. Treumann	
Prof. Dr. Marckwald	für die Deutsche Chemische Gesellschaft.

Geh. Oberregierungsrat Prof. Dr. v. Buchka als Gast.
Direktor Dr. Heckmann-Elberfeld als Berichterstatter.

Den Vorsitz führt Prof. Dr. Bömer, das Protokoll Dr. Beythien.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung, begrüßt die Erschienenen und dankt insbesondere Hrn. Geheimrat v. Buchka für die freundliche Überlassung des Versammlungszimmers; er teilt ferner mit, daß er Hrn. Dr. Heckmann gebeten habe, das Referat über Punkt II der Tagesordnung zu erstatten. Darauf wird in die Beratung eingetreten.

I. Versicherung gegen Vermögensschäden-Haftpflicht. Dr. Beythien berichtet über ein Anerbieten der Oberrheinischen Versicherungsgesellschaft, dahingehend, daß sie den Vereinen besondere Vergünstigungen zu teil werden lassen wolle, wenn die Vereine ihren Mitgliedern den Abschluß derartiger Versicherungsverträge empfehlen würden. Der Berichterstatter schlägt vor, von diesem Anerbieten keinen Gebrauch zu machen. Der Ausschuß stimmt diesem Vorschlag zu, äußert sich aber andererseits auch dahin, daß etwas Standeswidriges darin nicht liege, wenn die einzelnen Mitglieder der Vereine einen derartigen Vertrag abschließen.

II. Stellungnahme zum Gesetzentwurf, betr. die Pensions- und Hinterbliebenenversicherung der Privatangestellten. Dr. Heckmann berichtet über die Vorgeschichte des Gesetzentwurfes und seine wichtigsten Bestimmungen. Der Ausschuß spricht sich grundsätzlich für die Einbeziehung der privatangestellten Chemiker in die geplante Pensions- und Hinterbliebenenversicherung der Privatan-

gestellten aus, behält sich aber vor, sobald ein endgültiger Gesetzentwurf vorliegen wird, dazu im einzelnen Stellung zu nehmen.

III. »Chemikerinnen«. Hofrat Dr. Forster weist auf die Unsitte hin, daß Damen, welche einen mehrmonatlichen Lehrgang an sogenannten »Chemieschulen« genommen haben, als Chemikerinnen bezeichnet werden. Der Ausschuß spricht den Wunsch aus, daß die Fachgenossen, welche Unterrichtskurse für nicht auf Hochschulen ausgebildete Damen abhalten, diesen nicht den Namen »Chemikerinnen« beilegen, sondern sie als »Laborantinnen« bezeichnen; ferner ersucht er auch die Redaktionen der Fachzeitschriften, derartige Damen in Stellen-Gesuchen und -Angeboten nicht als Chemikerinnen bezeichnen zu wollen.

IV. Beurteilung von chemischen Fragen in der Verwaltung durch Nichtchemiker. Anlaß zur Behandlung dieser Frage gibt der Preußische Ministerialerlaß betr. die Nahrungsmittelkontrolle vom 2. März d. J., nach welchem die Beaufsichtigung der nicht staatlichen öffentlichen Untersuchungsanstalten bezüglich ihrer allgemeinen Einrichtungen und ihrer Untersuchungstätigkeit durch den Regierungs- und Medizinalrat oder den ärztlichen Hilfsarbeiter bei der Regierung erfolgen soll und nur unter besonderen Umständen auf Grund eines Antrages an den Minister der Medizinalangelegenheiten ein chemischer Sachverständiger hinzugezogen werden soll.

Der Ausschuß ist der Ansicht, daß bei der Beaufsichtigung der Untersuchungsanstalten bezüglich ihrer allgemeinen Einrichtungen und ihrer Untersuchungstätigkeit der Beaufsichtigende mindestens dieselbe Ausbildung wie der Beaufsichtigte, d. h. im vorliegenden Falle den Befähigungsausweis als Nahrungsmittelchemiker, haben muß. Der Ausschuß beschließt daher, bei der zuständigen Behörde dahin vorstellig zu werden, daß bei den Besichtigungen von öffentlichen Untersuchungsanstalten hinsichtlich ihrer allgemeinen Einrichtungen und ihrer Untersuchungstätigkeit ein approbierter Nahrungsmittelchemiker nicht nur unter besonderen Umständen hinzugezogen werden kann, sondern stets hinzugezogen werden möge.

Ferner wird seitens eines Mitgliedes des Ausschusses darauf hingewiesen, daß bei der Erteilung von Konzessionen für chemische Fabriken der Medizinalbeamte sich häufig über chemisch-technische Fragen gutachtlich zu äußern habe, die er nicht beherrschen könne. Der Ausschuß ist der Ansicht, daß auch in derartigen Fällen das Gutachten eines Chemikers an Stelle des Medizinalbeamten eingeholt werden sollte. Der Ausschuß beschließt auch in dieser Richtung bei den maßgebenden Behörden vorstellig zu werden.

V. Forderung des Maturums für alle chemischen Examen. Während bei allen anderen gelehrten Berufen das Maturum ohne jede Ausnahme die Grundbedingung für die Zulassung zum Studium ist, soll nach zuverlässigen Nachrichten die Reichsregierung bei der in der Schwebe begriffenen Neuregelung des Examens für Nahrungsmittelchemiker, des einzigen bis jetzt bestehenden Staatsexamens für Chemiker, beabsichtigen, die bisher bestehenden Ausnahmen für die Zulassung immaturer Kandidaten beizubehalten.

Der Ausschuß ist der Ansicht, daß mit Rücksicht auf die Schwierigkeit des Chemiestudiums und die große Bedeutung der Chemie in Wissenschaft und Praxis die unbedingt notwendige gründliche Vorbildung durch das Maturum nachgewiesen werden müsse, und daß daher das Maturum als Grundbedingung für die Zulassung zum Examen für Nahrungsmittelchemiker gefordert werden solle, zumal auch die Universitäten und technischen Hochschulen für die Verleihung eines akademischen Grades nunmehr allgemein die Maturität als Grundbedingung fordern. Der Ausschuß beschließt, in diesem Sinne eine Eingabe an die zuständige Stelle zu richten.

VI. Forderung des Ehrenwortes in Anstellungsverträgen. Der Ausschuß erklärt in Übereinstimmung mit dem Sozialen Ausschusse des Vereins deutscher Chemiker es für wünschenswert, daß in Anstellungsverträgen das Ehrenwort nicht gefordert wird.

VII. Gebührenordnung für chemische Sachverständige. Prof. Marckwald berichtet über die zum Teil unwürdigen Bestimmungen der Gebührenordnung für gerichtliche chemische Sachverständige. Die Ausführungen finden allseitige Zustimmung; der Ausschuß beschließt aber, von einer Eingabe abzusehen, da diese unter den jetzigen Verhältnissen aussichtslos sein würde.

gez. Prof. Dr. Bömer. gez. Dr. Beythien.

Mitteilungen.

328. W. Pukall: Fortschritte und fortschrittliche Bestrebungen auf dem Gebiet der Tonindustrie.

(Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 4. Juni 1910.)

I. Entwicklung und gegenwärtiger Stand.

Meine Herren! Die Tonindustrie umfaßt ein gewaltiges Gebiet gewerblicher Tätigkeit, und ihr Alter ist ein recht ehrwürdiges. Wenn ich nun von den Fortschritten auf dem Gebiet der Tonindustrie reden soll, so ist darunter doch in erster Linie die moderne Entwicklung der letzteren zu verstehen. Soll diese in ihrer ganzen Bedeutung erkannt werden, so bedarf es eines Maßstabes, an dem sie gemessen werden kann. Dieser besteht in dem, was früher war, im Vergleich zu dem, was gegenwärtig ist. Es wird daher notwendig sein, hin und wieder auch auf die ältere Geschichte der Tonindustrie zurückzugreifen, doch immer nur insoweit, als es unbedingt erforderlich erscheint.

Auch die moderne Tonindustrie unterscheidet noch immer gewisse Hauptgruppen von Erzeugnissen, an die sich auch meine Ausführungen anlehnen müssen. Da ist zunächst die ausgedehnte Gruppe von Tonwaren, die der Baukeramik angehören. Dieser reiht sich das ordinäre Töpfer- oder Irdengeschirr an. Eine weitere Gruppe umfaßt die Industrie der Fayence- oder Schmelzwaren. Es folgen diejenigen des Steinguts, des Steinzeugs und endlich des Porzellans. Lassen Sie mich nun an der Hand dieser Gruppeneinteilung die Lösung meiner Aufgabe versuchen.

Was zunächst die Baukeramik anlangt, so hat diese von jeher auf hoher Stufe gestanden. Haben doch die Ausgrabungen auf uralten, historischem Boden Dinge zutage gefördert, die, wie gewisse babylonisch-assyrische Ziegelglasuren, uns noch heute Rätsel aufgeben. Aber die moderne Baukeramik braucht sich vor diesen Tatsachen nicht zu schämen; auch sie ist in der Lage, auf Glanzleistungen zurückzublicken. — Als die Handstrichziegelei nicht mehr imstande war, den Bedarf an Mauersteinen zu decken, trat die Maschine an deren Stelle, die nicht nur einfache Ziegel von der bekannten Form, sondern jedes beliebige Profil zu liefern vermochte. Die Ton- oder Gipsform als das Negativ kunstvoller Verzierungen gestattete es, dem bildsamen Material jede beliebige künstlerische Form zu geben, die, der äußeren Fassade des Baues eingefügt, diesem zu hoher Zierde ge-

reichte. An die Stelle des alten glasierten Ziegels trat der zierliche Verblendstein, der mit Glasuren in allen Farben geschmückt oder auch ohne solche die Rauheit und Unansehnlichkeit der eigentlichen, aus weniger edlem Material hergestellten Fassadenmauer zu verdecken bestimmt war. Auf den Verblendstein gründete sich eine große und blühende Industrie. Er zeichnete sich vor dem gewöhnlichen Mauerstein stets durch seine korrekte Form und seine saubere Ausführung aus. An geeigneten Glasuren und Farben für die Verblendsteine hat es der Industrie nie gefehlt. In neuerer Zeit haben die Architekten sich allerdings mehr und mehr von der Verwendung des mit so vieler Mühe und mit Aufwendung so vielen Fleißes zu technischer Vollkommenheit gebrachten Verblendsteins zugunsten der rauhen Handstrichziegelfassade abgewandt und fordern ein mit all den Unvollkommenheiten früherer, längst vergangener Industrieperioden versehenes Ziegelmaterial, sowie ein anderes größeres Format der Ziegelsteine. Dadurch kam die Verblendsteinindustrie, namentlich diejenige, welche farbige Verblender erzeugt, wohl zeitweilig in Verlegenheit, doch ist zu hoffen, daß diese geschmacklichen Abweichungen und die mit ihnen verbundenen Stockungen auf baugewerblichem Gebiet bald überwunden sein werden.

Mehr Aussichten für die Zukunft entwickelt die schon gestreifte Industrie der Bauterrakotten, welche in den Vereinigten Staaten in Blüte steht und, namentlich mit der Ausbreitung der amerikanischen Bauweise, auch in anderen Ländern Fuß faßt. Die umfangreichen, hohlgeformten Stücke, die sehr oft nach außen hin reich verziert, aber auch glatt sein und in den verschiedensten Farben, teils in der natürlichen Brennfarbe des angewandten Tones, teils mit künstlich gefärbten Überzügen, sog. Engoben versehen, auftreten können, haben den Vorzug größerer Leichtigkeit vor den gewöhnlichen Mauersteinen, so daß das Stahlgerüst des Baues keine allzugroße Belastung erfährt. Sie sind meist unglasiert, können aber auf der Schauseite auch ebensogut mit schönen Glasuren überzogen werden.

Hand in Hand mit der Entwicklung der Industrie der Mauersteine und der Bauterrakotten ging die der Dachziegel. Auch für ihre Fabrikation wurden sinnreiche Maschinen erfunden. Man veredelte ihre Form, ihre Farbe, versah sie mit Glasuren, färbte sie durch Dämpfen, stellte höhere Anforderungen an ihre Festigkeit usw.

Jeder Mauerziegel, der in unserem Klima haltbar sein soll, muß mindestens einer Temperatur von 800—1000° und darüber ausgesetzt werden. Dazu bedarf es mannigfacher Brennapparate, welche, beginnend mit den allerprimitivsten Vorrichtungen, im Laufe der Zeit

und mit der Steigerung der Ansprüche an die Menge und an die Qualität des Brennguts eine stolze Entwicklung durchmachten. Ich erinnere nur an den nach seinem Erfinder benannten, zum Dauerbetriebe und zur Massendarstellung von Ziegelmaterialien bestimmten Kanal- oder Ringofen von Fr. Hoffmann. Der in sich selbst zurückkehrende Brennkanal, der zunächst ringförmig war, später jedoch meist elliptische oder rechteckige Form annahm, gestattet fortwährendes Beschicken, Brennen und Ausnehmen der gebrannten Ware bei sparsamster Anwendung von Brennstoffen. Er bedeutet einen gewaltigen Fortschritt gegenüber den periodischen Öfen mit ihrem geringen Fassungsraum und ihrem großen Bedarf an Brennmaterial.

Bezüglich der Qualität der Ware waren zunächst keine augenfälligen Vorteile zu verzeichnen. Es bedurfte noch vieler Erfahrungen mit dem neuen Brennapparat und vieler Verbesserungen desselben. Insbesondere war reinfarbige und gleichmäßig gefärbte Ware nur schwer zu erhalten. Man mußte daher für diesen Zweck auf Einrichtungen sinnen, die das Brennen der Ware ohne direkte Berührung mit dem Brennmaterial, seinen Rückständen und mit der Flamme, also durch strahlende Wärme ermöglichten. Zu diesem Ende folgte man auch bei den Ringöfen dem Vorgange Augustins mit seinen Muffel- und Gasmäanderöfen. Man baute Heizwände in mannigfacher Form in die Öfen ein und zerlegte sie so in Muffelräume, in welche die direkte Flamme mit ihrem Rauch und ihrer Flugasche nicht einzudringen vermochte. Der durch die Verkleinerung des Brennraums entstehende Verlust wurde durch die Güte und Reinfarbigkeit der Ware und durch ihren höheren Wert reichlich wieder ausgeglichen.

Zur Ausmauerung dieser und aller anderen Industrieöfen für höhere Temperaturen bedurfte und bedarf es hochfeuerfester Mauersteine. Mit Hilfe der chemischen und der pyrometrischen Analyse gelang es, die hierfür geeignetsten Tonmaterialien festzustellen, auszuwählen und erforderlichen Falles zu mischen, um eine allen Anforderungen der Industrie und nicht bloß der Tonindustrie entsprechende, hochfeuerfeste Ware zu erzeugen. Die Schamotteindustrie hat sich dieser sehr wichtigen Aufgabe bisher stets gewachsen gezeigt.

Die Industrie der Kachelöfen hatte in letzter Zeit insofern mit Schwierigkeiten zu kämpfen, als die Architekten die altgewohnten Formen ablehnten und neue, mehr der modernen Geschmacksrichtung angepaßte begehrten. Der Übergang scheint sich jedoch ohne besonders große Erschütterungen zu vollziehen. Nur bezüglich der rein weißen Schmelzöfen besteht noch immer die Gefahr, daß sie bei der

Bevorzugung farbiger Heizkörper nach und nach ganz vom Markte verdrängt werden.

Obwohl durch die flüchtig erwähnten und viele andere bedeutsame Erfindungen deutscher Ingenieure und deutscher Fachleute die Ziegelindustrie zu außerordentlicher Leistungsfähigkeit gelangt ist, werden doch alljährlich Neuerungen in großer Zahl bekannt, die diesem rastlos fortschreitenden Gewerbe das beste Zeugnis ausstellen.

Mit der glänzenden Entwicklung der Baukeramik hat die der ordinären Gefäßkeramik von jeher nicht Schritt zu halten vermocht. Ihrer Eigenart wegen, die zugleich auch eine gewisse geschmackliche Betätigung erfordert, war sie von jeher vom Großbetrieb ausgeschlossen und blieb dem Kleingewerbe vorbehalten. Das hinderte nicht, daß sie zu Zeiten zu einer außerordentlichen Blüte gelangte und aus dem engen Rahmen, der Sorge für den häuslichen Geschirrbedarf, zu künstlerischer Bedeutung emporstieg. Ich erinnere nur an die köstliche Blüte der Keramikunst in Griechenland und seinen Kolonien, die uns in den Museen noch heute Bewunderung abnötigt, an die darauffolgende in Italien im Zeitalter der Majolika und jene im maurischen Spanien. Dann folgten allerdings Zeiten tiefsten Verfalls, so tief, daß die Töpferkunst gegenüber den anderen Gewerben sogar in eine Art Mißachtung geriet. Es blieb erst unserer gegenwärtigen Zeit überlassen, sie wieder mehr an das Licht zu ziehen und sie zu neuen, mehr gewürdigten Anstrengungen, besonders in Bezug auf die Hebung der Qualität ihrer Erzeugnisse und deren Ausstattung in geschmacklicher Hinsicht, zu ermutigen. Wie damals, so auch in unserer Zeit waren es Künstler wie Keller-Lenzinger und später Laeuger von der Karlsruher Kunstgewerbeschule, welche Geschmack fanden an der naiven Kunst der Bauerntöpferei des Schwarzwaldes und nicht ruhten und rasteten, bis sie diese wieder zu Ansehen gebracht hatten. Diesen Männern sind später viele andere gefolgt, die gleichfalls ersprießliche Arbeit leisteten. Man gründete schließlich von Staats wegen Schulen in den Hauptzentren ehemals blühender, nun aber im Absterben begriffener Töpferindustrien, wie in Bunzlau, in Höhr, in Landshut in Bayern und anderen Orten, um vom gediegenen Alten zu retten, was zu retten war, und neu aufzubauen, wo es galt, Fühlung mit dem modernen Empfinden und Denken zu gewinnen. Auch einzelne Fabriken nahmen sich der Irdenware an, verbesserten ihre Masse durch den Schlämm- oder Mahlprozeß, glasierten sie mit edleren Glasuren, gaben ihnen zeitgemäße Form und Dekoration, und so sehen wir denn allenthalben ein erfreuliches Vorwärtsschreiten auch auf diesem Gebiet. Selbst die altrömische Terra sigillata scheint eine Auferstehung zu feiern. Auch aus Eng-

land kommt vielfach erheblich verbesserte und schöne Irdenware auf den Markt, ein Zeichen, daß dieser Industriezweig dort ebenfalls einer neuen Blüte entgegengeht.

Nahezu dem Untergang geweiht ist die einst so bedeutende Industrie der Fayence oder der Schmelzware. Sie ist nur eine Abart des Irdengeschirrs. Während die kalkfreien oder kalkarmen Tone meist durch Zinnoxydgehalt getrübte sogen. Emailleglasuren nicht haarrissefrei zu tragen vermögen, tun dies alle diejenigen Tone, welche etwa 18 bis zu 30% kohlensauren Kalk enthalten. Weil derartige Tone nicht selten sind, so konnte die Fayenceindustrie, deren Ursprung bis in das Altertum hinabreicht, in früheren Jahrhunderten, als das Porzellan und das Steingut in Europa noch nicht bekannt oder noch zu kostspielig für den allgemeinen Gebrauch waren, zu einer ganz beträchtlichen Entwicklung gelangen. Unsere Museen legen heute noch Zeugnis ab von der Wertschätzung der Arbeiten der Familie della Robbia (Luca starb 1481), sowie von der sich später daran schließenden Fabrikation der italienischen sogen. Majolika, deren glorreichste Entwicklung in die Zeit von 1430—1580 fällt. Daran reiht sich die spätere Blütezeit der Fayence in Frankreich und Holland im 18. Jahrhundert, die so bedeutend war, zum Teil auch in Deutschland, daß man die Fayence als den eigentlichen keramischen Repräsentanten des 18. Jahrhunderts betrachten kann. Sie endete an der Neige des letzteren als tägliches Gebrauchsgeschirr im bürgerlichen Haushalt und als Produkt einer über ganz Europa verbreiteten, blühenden Fabrikation. Das Auftreten des Porzellans und des weißen Steinguts war es, die dieses in seiner äußeren Gestalt schöne, dekorationsfähige und für künstlerische Verzierung so ungemein aufnahmefähige, jedoch mit mürbem, zerbrechlichem Scherben versehene, keramische Erzeugnis vom Markt verdrängten. Nur ganz vereinzelt finden wir heute die schöne, weiße Emailleglasur noch in Anwendung, so z. B. auf Wandfliesen und als Ofenkachelglasur. Wohl hat man sich bemüht, die alte Kunstindustrie der Fayence wieder ins Leben zu rufen und in moderner Ausgestaltung, besonders für dekorative Zwecke, ihr einen neuen Weg zu bereiten — ich erinnere nur an die Bestrebungen der neuen Großherzoglich Badischen Majolikamanufaktur in Karlsruhe —, allein im großen und ganzen muß sie in der Gegenwart wohl als der Geschichte angehörig betrachtet werden.

Das Steingut, welches neben dem Porzellan die Fayenceindustrie vernichtete, ist aus den im 17. und 18. Jahrhundert mit Feuereifer betriebenen Versuchen, das orientalische Porzellan nachzuerfinden, hervorgegangen. Sein Ursprungsland ist England, wo es

zuerst durch F. Astbury in Fenton dargestellt worden sein soll. Diese Angabe ist jedoch unsicher, weil andere die Erfindung einem damals in England lebenden deutschen Fabrikanten Elers zuschreiben. Es besteht aus einem weißen, erdigen, porösen Scherben, der mit farbloser, durchsichtiger, bleihaltiger Glasur überzogen ist. Es ist also eigentlich nichts anderes als eine weiße Irdenware und wird in seinen billigeren Sorten auch heute noch mit dem Namen Earthenware in England bezeichnet. Ein wesentlicher Unterschied besteht freilich. Während der farbige Scherben der Irdenware nur die mäßige Temperatur von 800—1000° verträgt und bald nach dem Eintritt einer gewissen Sinterung, der Gare, zusammenschmilzt, kann der Steingutscherben, der aus reinem, weißbrennendem, kalk- und fast eisenfreiem Tonmaterial, sowie Quarz und Feldspat besteht, bis zur beginnenden Weißglut erhitzt werden, ohne zu schmelzen. Das ermöglicht die Herstellung gediegener, hellklingender Ware, die, obwohl porös, dem Eindringen des Stahls doch bereits erheblichen Widerstand entgegensetzt. Die Glasur, welche durch die Einführung größerer Mengen von Erdalkalien, Alkalien, Tonerde und Borsäure widerstandsfähiger gegen äußere Angriffe gemacht wird, besteht zum größten Teil aus sog. Fritte oder Vorschmelz, d. h. zur Fixierung der löslichen Stoffe vorher eingeschmolzenem gepulvertem Glase, zum geringeren Teil aus Zusatzstoffen, die die Verarbeitbarkeit begünstigen. Sie wird in einem zweiten gelinderen Feuer, dem sog. Glattbrand, dessen Temperatur im Mittel etwa der des schmelzenden Goldes entspricht, aufgeschmolzen und überzieht den Scherben mit einer — im Gegensatz zur ordinären Irdenware — haarrissefreien, glänzenden, den porösen Scherben völlig verdeckenden Schicht. Wie bei allen übrigen bisher erwähnten Warengattungen, ist die Glasur auch bei allen Abarten des Steinguts bleihaltig und zwar aus dem Grunde, weil das Bleioxyd eines der vorzüglichsten Flußmittel und Glasbildner darstellt, das durch irgend ein anderes Oxyd nicht leicht ersetzt werden kann. Wohl sind in allen Ländern reichlich Versuche angestellt worden, um das Blei wegen seiner giftigen Eigenschaften von dem Glasurprozeß ganz auszuschalten, jedoch bisher ohne durchschlagenden Erfolg. Beim Steingut mit seiner Frittenglasur gelingt das wohl, sofern der Scherben rein weiß bleiben darf. Sobald jedoch farbige Dekoration in Betracht kommt, was meistens der Fall ist, kann des klaren, schönen und durchsichtigen, die Farben prächtig entwickelnden Bleiglasflusses nicht entraten werden.

Wegen seiner Härte und Widerstandsfähigkeit kann der Steingutscherben überdies leichter und zierlicher gestaltet werden; auch gestattet die Feinheit seines Korns eine schöne, gleichförmig glänzende Glasurfläche anzubringen. Es kommt hinzu, daß das weiße Steingut

eine ausgedehnte Dekorationsfähigkeit besitzt. Über und unter der Glasur können reiche ein- oder mehrfarbige Dekorationen angebracht werden, von denen die unter der Glasur zugleich durch die darüber liegende Glasschicht vollkommenen Schutz vor äußeren Angriffen erfahren. Seine Feuerschwindung ist nur gering. Diese Vorzüge und die des verhältnismäßig billigen und einfachen Herstellungsverfahrens machten es möglich, daß das weiße Steingut neben dem Porzellan bestehen und mit diesem bis auf den heutigen Tag in erfolgreichen Wettbewerb treten konnte, während die Fayence, die Schmelzware, mit ihrem minderwertigen, farbigen, plumpen und brüchigen Scherben dieser Konkurrenz unterliegen mußte.

Eine Abart des geschilderten, in England entstandenen und dort in großen Mengen fabrizierten, weißen, wegen seines Gehalts an Feldspat als Flußmittel »Feldspat-Steingut« genannten Fabrikats ist das neben diesem besonders in Deutschland fabrizierte Kalk-Steingut. Dieses letztere enthält kohlensauren Kalk als Fluß- oder Sinterungsmittel an Stelle des Feldspats, außer weißbrennendem Ton, Kaolin und Quarz. Weil der kohlensaure Kalk schon bei niedrigerer Temperatur als der Feldspat eine energische verkittende Wirkung ausübt, so wird beim Brennen des ebenfalls weißen Kalksteinguts an Brennmaterial gespart, und seine Gestehungskosten sind infolgedessen geringer. Seine Dekorationsfähigkeit gleicht der des Felspatsteinguts, die Güte seines etwas weniger harten und widerstandsfähigen Scherbens bleibt hinter derjenigen des Feldspatsteinguts zurück. Die zur Bedeckung des porösen, erdigen Scherbens erforderlichen Glasuren sind denjenigen beim Feldspatsteingut fast gleich. In der letzten Zeit gewinnt es den Anschein, als ob die Fabrikation des billigen Kalksteinguts zugunsten derjenigen des letzteren zurückgeht — ein Umstand, der nicht gerade zu beklagen sein möchte.

Die Art der Fabrikation des Steinguts ist im wesentlichen immer dieselbe geblieben. Fortschritte sind in dieser Industrie nur insofern zu verzeichnen, als man das Sodagießverfahren in sie eingeführt hat und sich ferner eifrig bemüht, das Bleioxyd aus den Glasuren zu verdrängen. Inwieweit das möglich erscheint, habe ich bereits erwähnt.

Einen sehr erfreulichen und sehr bemerkenswerten Aufschwung hat in den letzten Jahren die Fabrikation sowohl farbloser wie farbig dekorierter Wandfliesen genommen, desgleichen die Herstellung von Gegenständen für allerlei sanitäre Zwecke, welche letztere bisher insbesondere in England und Nordamerika blühte. Beide Warengattungen sind so in Aufnahme gekommen, daß große, wohlbeschäftigte Spezialfabriken entstanden sind, die ausschließlich auf diesen Gebieten tätig sind.

Bis tief in das Mittelalter hinab reicht die Fabrikation des Steinzeugs. Über den Ursprung desselben ist nur wenig oder nichts bekannt. Seine Fabrikation wurde von der Mitte des 15. Jahrhunderts ab in den Rheingegenden bis in die Niederlande und Frankreich hinein in größerer Ausdehnung betrieben und gelangte, etwa in der Zeit von der Mitte des 16. bis zur Mitte des 17. Jahrhunderts, zu ganz hervorragender Bedeutung. Die bekanntesten Orte, an welchen die Fabrikation des Steinzeugs — sie umfaßt wesentlich die Herstellung von Schenk- und Trinkgefäßen — zu ganz besonders hoher technischer wie künstlerischer Blüte gelangte, sind Siegburg, Raeren, sodann Frechen, sowie im Westerwald Höhr-Grenzhausen. In Mitteldeutschland lieferten Bayreuth und Creußen schöne Erzeugnisse. Auch in Sachsen und Böhmen blühte die Steinzeugindustrie, desgleichen in Schlesien, wo Muskau und besonders Bunzlau sich hervortaten. Auch das später erzeugte sog. rote Porzellan Böttgers in Dresden und Meißen war nichts anderes als Steinzeug.

Das Steinzeug zeichnet sich vor allen anderen bisher erwähnten Tonwaren dadurch aus, daß es einen mehr oder weniger dichten, versinterten, für Flüssigkeiten undurchlässigen Scherben besitzt. Zu seiner Herstellung verwendet man verhältnismäßig plastische, von Natur feingeschlämmte und ziemlich feuerbeständige Tone, die sich bei Temperaturen von Kegel 4—9 (1210—1310°) bereits verdichten, ohne jedoch Schmelzungserscheinungen zu zeigen. Der Scherben erscheint auf dem Bruch matt und sieht je nach stärkerem oder geringerem Gehalt an Eisenoxyd braun oder grau aus. Seine Dichtigkeit kann erhöht und seine Oberfläche dadurch glatter und ansehnlicher gestaltet werden, daß man in der Nähe des Garpunktes Kochsalz in den Ofen und in die Feuerräume wirft, welches sich bei der hohen Temperatur verflüchtigt, zu den Geschirren gelangt und deren Oberfläche durch Bildung eines bei jener Temperatur flüssigen Natriumaluminiumsilicats mit einer aus lauter feinen perlartigen Tröpfchen bestehenden verglasten Schicht, der sog. Salzglasur überzieht. Diese Salzglasur bildet sich am leichtesten und schönsten, wenn reichlich vorhandene Quarz-Kieselsäure in dem Scherben recht fein verteilt und zugleich eine reduzierende Ofenatmosphäre vorherrschend ist. Man kann daher grobsandige, sich schlecht »salzende« Tone dadurch für diesen Prozeß geeigneter machen, daß man den groben Sand durch Mahlen zerkleinert oder ihn entfernt und seiner Gewichtsmenge nach durch feingemahlenes Kieselmaterial ersetzt.

Im Orient, speziell in Japan, schlug die Entwicklung des Steinzeugs jedoch noch andere Bahnen ein. Es war im Lande der aufgehenden Sonne das eigentlich nationale keramische Erzeugnis. Das

Porzellan wurde erst später aus China eingeführt und nahm in Bezug auf Ansehen immer eine zweite Stellung ein. Dagegen ist das Steinzeug in Japan zu einer ganz großartigen Entwicklung gelangt. Die schönsten, nicht nur vom Japaner, sondern auch vom kunstverständigen Europäer am höchsten geschätzten Gefäße aus der Hand japanischer Keramkünstler bestehen nicht aus Porzellan, sondern aus Steinzeug, und das Steinzeug ist es, das in keramischer Beziehung von jeher die Aufmerksamkeit der Sammler auf jenes Eldorado der feinsinnigen Töpferkunst gelenkt hat. Von den europäischen Kunstkeramikern hat nur Josiah Wedgwood (* 1730 zu Burslem, †1793) die Bedeutung des Steinzeugs ganz erkannt und seine berühmtesten Erzeugnisse in diesem oder in einem diesem ähnlichen, verfeinerten und durch künstliche Zutaten in jeder feuerbeständigen Farbe auftretenden Material zur Ausführung gebracht. Seine Bestrebungen sind jedoch kaum über die Grenzen Englands hinausgekommen. Erst in allerneuester Zeit begann man in Frankreich dem grès oder grès céramе, d. h. dem Steinzeug, mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden. Man fing an, es, wie das Steingut oder wie das Porzellan, mit Glasuren zu versehen. und fand, daß es diese, ebenso wie die japanische Steinzeugware, nicht nur vorzüglich trägt, sondern daß es, weil es zu seinem Garbrande einer Temperatur von nur 1200—1300° bedarf (K. 4—9), während das Hartporzellan ca. 1500—1550° (K. 18—22) erfordert, sehr viel dekorationsfähiger ist als das Porzellan, und daß man imstande ist, all die vielbewunderten dekorativen Wirkungen des japanischen Steinzeugs auch auf dem europäischen zu erzielen. Man ging noch weiter als die Japaner und versuchte auch die Architekten dafür zu interessieren. Sehr bemerkenswerte Anläufe dazu brachte die Pariser Weltausstellung im Jahre 1900. Emile Muller in Ivry bei Paris hat sich auf diesem Gebiet ganz besonders hervorgetan. In Deutschland ist es besonders Prof. Scharvogel in Darmstadt, welcher dem Steinzeug zu der ihm gebührenden Wertschätzung verholfen hat.

Was die Gefäßkeramik anlangt, so versuchte man auch die einst so blühende Steinzeugindustrie der Rheinlande wieder neu zu beleben, u. a. auch durch die Errichtung einer keramischen Fachschule im Zentrum des sog. Kannenbäckerlandes, in Höhr. Diese Anstalt hat sich mit bewundernswürdiger Zähigkeit dem drohenden Verfall der dortigen Industrie entgegengestellt und hat nicht gerastet, bis es ihr gelang, dem absterbenden Körper allmählich neues Leben einzuflößen. Auch sie folgt in der neueren Zeit den Spuren der Japaner, indem sie neben der althergebrachten Gewohnheit der Herstellung salzglasierter Geschirre auch der außerordentlich mannigfachen Dekorationsfähigkeit des Steinzeugs in dem schon vorhin geschilderten Sinne

Rechnung trägt und die Industrie ständig ermuntert, ihrem Beispiel zu folgen.

Ganz dieselben Wege hat die ebenfalls vom preußischen Staat in Gemeinschaft mit der Stadtgemeinde errichtete Fachschule in Bunzlau beschritten. Auch der altberühmten Bunzlauer Steinzeugindustrie drohte der Verfall, weil sie sich den modernen Anforderungen an Form und Dekoration nicht rechtzeitig anbequemt und den neuzeitlichen technischen Fortschritten nicht genügend Rechnung getragen hatte. Zwar kann die mehr oder weniger im Scherben poröse Altbunzlauer lehmglasierte Ware nicht mit vollem Recht als Steinzeug angesprochen werden — sie neigt in dieser Hinsicht mehr zur Irdenware; jedoch bezüglich der zur Gare erforderlichen Brenntemperatur und der Art der Glasur gehört sie zum Steinzeug, so daß sie in Wahrheit als zwischen beiden stehend betrachtet werden kann. Auch in Bunzlau scheint sich Erfolg an die Bestrebungen der Fachschule zu knüpfen, denn an vielerlei Orten der Stadt und ihrer Umgebung zeigt sich bereits eine rege und zukunftsfrohe Betriebsamkeit. Die altgewohnte Handarbeit findet überall, wo es angebracht erscheint, Unterstützung durch den Kleinmotor; überlebte, plumpe Formen machen zierlicheren, moderneren Ansprüchen angepaßten Platz. Auch die farbige Dekoration kommt in neuer Form wieder zu ihrem Recht. Bunzlau ist auch von den bereits geschilderten Bestrebungen zur Veredelung des Steinzeugs nicht unberührt geblieben, wie die kleine Ausstellung von Fachschulerzeugnissen hier beweist, und auch für diese macht sich ein immer wärmer werdendes Interesse bemerkbar. Der feinere, dichte und sehr harte Feinsteinzeugscherben eignet sich nicht bloß für Gebrauchs- und Luxusgeräte, sondern auch zu Geräten für technische Zwecke, die man sonst aus Porzellan zu fertigen pflegt. Auch von ihnen sind einige kleine Stücke hier ausgestellt. In einem im Januar d. J. erschienenen Artikel[1]) über »Bunzlauer Feinsteinzeug« habe ich über die Zusammensetzung, Eigenschaften, Verwendungsfähigkeit, Dekorationsmöglichkeiten, sowie über das zweckmäßigste Brennverfahren Bericht erstattet.

Es würde ungerecht sein, gerade an dieser Stelle der großartigen Errungenschaften, auf welche die grobe Steinzeugindustrie, deren Erzeugnisse in den chemischen Fabriken eine so große Rolle spielen, desgleichen der Leistungen derselben Industrie für das Kanalisationswesen nicht zu gedenken. Alle die komplizierten Apparate, Rohrleitungen, Ventilatoren, Gefäße von z. T. riesigem Inhalt, Kühlschlangen, Säurepumpen und -hähne, Tourills, die Ausstattung der

---

[1]) Sprechsaal **1910**, Nr. 1—4.

Absorptionstürme und vieles andere sind Wunderwerke der keramischen Technik, von deren Herstellungsmöglichkeit sich die ältere Tonindustrie nichts träumen ließ. Sie gehören sämtlich der Neuzeit an und legen von den Fortschritten, die auf diesem Gebiet gemacht worden sind und täglich gemacht werden, beredtes Zeugnis ab. Diese Glanzleistungen, auf die gerade die deutsche Steinzeugindustrie zurückblicken darf, treten um so klarer hervor, je mehr man sich die oft fast unüberwindlich erscheinenden technischen Schwierigkeiten, welche das empfindliche Arbeitsmaterial, insbesondere während des Brennprozesses, wegen seiner starken Volumverminderung bietet und wegen der vielen Zufälligkeiten, welche sehr oft alle Vorausberechnungen über den Haufen werfen und alle aufgewandte Mühe zu schanden machen, vor Augen führt.

All das soeben Gesagte läßt sich nicht minder anwenden auf die großartige Entwicklung, welche die Industrie der sog. Mettlacher Fliesen, der Fußbodenplatten, genommen hat. Es gibt kaum noch ein besseres Gebäude, in welchem dieses vorzügliche Material an geeigneter Stelle nicht mehr oder weniger ausgiebige Verwendung findet, immer schön aussieht und an Dauerhaftigkeit noch von keinem anderen übertroffen worden ist.

Es bleibt noch übrig, dem Porzellan, dem edelsten Erzeugnis keramischer Kunstfertigkeit, einige Worte zu widmen. Nicht lange nach der Entdeckung seiner Darstellung durch Johann Friedrich Böttger in Meißen im Jahre 1709 hörte es auf, eine so große Kostbarkeit zu sein, als die es vorher — noch als ostasiatisches Erzeugnis — in den Schatzkammern der Fürsten angesehen wurde. Heute ist es Gemeingut. Das Charakteristische am Porzellan ist der weiße, mehr oder weniger durchscheinende Scherben, der fast immer von einer Glasur, die aus denselben Materialien unter Hinzufügung der Carbonate der alkalischen Erden, besonders Kalkspat und Magnesit zur Erhöhung der Schmelzbarkeit besteht, bedeckt ist. Die Grundbestandteile, aus denen die Porzellanmasse zusammengesetzt ist, sind seit den Zeiten Böttgers immer dieselben geblieben, nämlich Tonsubstanz, die im Kaolin enthalten ist, Quarz und Feldspat; nur in den Mengenverhältnissen derselben gibt es mannigfache Verschiebungen, so daß unter dem Sammelbegriff »Porzellan« viel Verschiedenartiges zusammengefaßt wird. Zwei Hauptunterscheidungen werden hauptsächlich gemacht. Man faßt unter »Hartporzellan« alle diejenigen Kompositionen zusammen, welche bei mäßigem Gehalt an Feldspat als Flußmittel einer sehr hohen Temperatur zum Garbrande bedürfen. Hierher gehören vor allen Dingen die rühmlichst bekannten Erzeugnisse der Staatsmanufakturen.

Steigt der Feldspat- und Quarzgehalt zu ungunsten der Tonsubstanz an und kommt vielleicht auch noch ein ganz geringer Kalkgehalt hinzu, so sinkt die erforderliche Gartemperatur erheblich, und wir haben es mit sog. »Weichporzellan« zu tun. Beide Arten unterscheiden sich bezüglich der Qualität und bezüglich des äußeren Ansehens nur wenig von einander, jedoch wird den in der Regel etwas weniger transparent erscheinenden Hartporzellanen eine größere Unempfindlichkeit gegen plötzlichen Temperaturwechsel, wie überhaupt eine größere Zähigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse nachgerühmt. Die Dekorationsfähigkeit der weicheren Porzellane, einschließlich der orientalischen, sofern man einzelne Gruppen der letzteren nicht besser dem Feinsteinzeug zuzählt, im Scharffeuer ist wegen der mäßigeren Brenntemperatur, der sie ausgesetzt zu werden brauchen, eine wesentlich größere. Aus diesem Grunde haben auch die schon erwähnten Staatsmanufakturen, mit Ausnahme der sächsischen, wiederholt versucht, neben ihrem Hartporzellan auch dekorationsfähigere Weichporzellane einzuführen. Bekannt ist das nach seinem Entdecker benannte Seger-Porzellan, welches in der Berliner Manufaktur eine Zeitlang fabriziert, dann aber wieder fallen gelassen wurde. Bekannt sind auch die mannigfachen Versuche der französischen Sèvres-Manufaktur in dieser Richtung mit ihrer pâte nouvelle. Durch beide Weichporzellane sollten besonders schöne farbige Wirkungen sowohl unter wie über und in der Glasur erzielt werden, wie sie von China und Japan her bekannt waren. Nachdem jedoch die Königl. Dänische Manufaktur in Kopenhagen gezeigt hat, daß auch das Hartporzellan unter der Glasur mit allerdings matten, in ihrer Zusammenstellung aber doch reizvollen Farben dekoriert zu werden vermag, ist die Neigung, das alte europäische Hartporzellan durch eigens zu diesem Zweck konstruiertes Weichporzellan zu ersetzen, wieder mehr zurückgegangen. Immerhin haben die Versuche auch auf diesem Gebiet das Gute gehabt, daß sie neues Leben in die etwas in Erstarrung geratene Porzellanfabrikation, die in ihrer Art vollkommen abgeschlossen erschien, gebracht haben und hoffentlich in Zukunft noch mehr bringen werden.

Erwähnung finden möge auch noch das Frittenporzellan, das einst aus den Versuchen zur Herstellung des orientalischen Hartporzellans hervorging. Wegen der Schwierigkeiten, welche seine Herstellung verursachte, mußte es jedoch fallen gelassen werden. Die pâte tendre artificielle der Franzosen bestand neben glasiger Fritte vorzugsweise aus Kalkmergel, Kreide und Sand. Besser haben sich diejenigen, zu den Frittenporzellanen zu rechnenden Fabrikate gehalten, die ihrer Masse zwar plastischen Kaolin als Hauptbestandteil zugrunde legen,

jedoch an Stelle von Feldspat andere Flußmittel wählen. So z. B. wird in England noch heute kein Feldspatporzellan fabriziert, dagegen in ausgiebiger Menge sogenanntes Knochenporzellan, dessen Masse aus Kaolin, Knochenasche (von Rinderknochen), wenig Quarz und zuweilen noch etwas glasiger Fritte besteht.

Auch die Berliner Königliche Porzellan-Manufaktur hat an Stelle des Seger-Porzellans zur Erreichung von ganz bestimmten Dekorationswirkungen andere, von Dr. Heinecke[1]) angegebene und ausprobierte Massen gesetzt, die an Stelle von Feldspat vorher eingeschmolzene, glasige Fritten enthalten.

Eine gewaltige Umwälzung auf dem Gebiet der Porzellanfabrikation verursachte das bekannte Sodagießverfahren, welches auf der Erscheinung beruht, daß geringe Mengen Alkali imstande sind, nicht nur gießfähigen Porzellanmassebrei für die Gestaltung in der Form viel geeigneter zu machen, sondern auch das zur Verflüssigung benötigte Wasserquantum erheblich zu verringern, ein Umstand, der es ermöglicht, nicht nur aus ein und derselben Form, ohne Erschöpfung der Aufsaugefähigkeit derselben, viel mehr Stücke zu gewinnen, sondern der zugleich auch eine größere Dichtigkeit, mithin Verminderung der Schwindung des gegossenen Scherbens, gewährleistet.

Neue Aufgaben sind der Porzellanindustrie durch das Bedürfnis nach geeignetem Isoliermaterial für hochgespannte elektrische Stromleitungen entstanden. Soweit das übersehen werden kann, ist man in den Vereinigten Staaten von Nordamerika auf diesem Gebiet am weitesten fortgeschritten, doch hat auch die deutsche Porzellanindustrie den an sie gestellten Anforderungen bisher in vollem Umfange nachzukommen vermocht.

Die zum Brennen der Irdenware, der Fayence, des Steinguts, des Porzellans benutzten Öfen haben selbstverständlich Verbesserungen nach modernen Grundsätzen erfahren, indessen verbietet es der enge Rahmen dieses Vortrages, hierauf näher einzugehen. Eine einschneidende Neuerung jedoch, das Kanal- oder Tunnelofensystem Faugerons[2]), das zunächst für Steingut ersonnen worden war, nunmehr aber durch die energischen Bemühungen des Direktors der Porzellanfabrik von C. Tielsch in Altwasser in Schlesien, Faist[3]), auch bereits in die Porzellanfabrikation, wie es heißt, mit großem Vorteil eingeführt worden ist, muß jedoch hier Erwähnung finden. Dieses System besteht im wesentlichen darin, daß die auf Wagen stehende Ware in einem geschlossenen Kanal immer stärkeren, schließlich den

[1]) Keramische Rundschau **1909**, 292.

[2]) Sprechsaal **1906**, Nr. 39 und 40.

[3]) Keramische Rundschau **1906**, Heft 44—47; Sprechsaal **1908**, Nr. 32.

zur Gartemperatur erforderlichen Hitzegraden entgegengeführt und nachdem die Brennzone passiert ist, in derselben Weise durch allmählich abnehmende Temperaturen entsprechend gekühlt wird. Ob dieses System allgemeiner Einführung fähig sein wird oder, wie die seinerzeit mit großen Erwartungen eingeführten Gaskammeröfen, auf einzelne Großbetriebe beschränkt bleiben wird, läßt sich zurzeit noch nicht übersehen.

II. Wissenschaftliche Tätigkeit.

Wenn ich nun noch mit einigen Worten auf die wissenschaftlichen Forschungen und forschenden Bestrebungen, die sich auf dem Gebiet der Tonindustrie in einschneidender Weise geltend gemacht haben und auch gegenwärtig in Wirksamkeit sind, eingehen darf, so muß ich mit der leider zu früh dahingegangenen ragenden Gestalt des Meisters und Pfadfinders auf dem Felde der modernen Tonindustrie beginnen.

Hermann August Seger nimmt in der modernen Tonindustrie eine ähnliche Stellung ein, wie Bernard Palissy oder Josiah Wedgwood zu ihrer Zeit in der ihrigen. Aber seine Bedeutung ist eine unendlich viel größere. Wenn es jenen hervorragenden Männern gelang, durch ihr Beispiel, durch ihre Erfindungsgabe, durch ihre unermüdliche Schaffenskraft und Schaffenslust die Tonindustrie mit reichen Anregungen, mit neuen Verfahrungsarten, Dekorationsmethoden, überhaupt mit neuen Impulsen zu beschenken und ihr neue Bahnen anzuweisen, so bewegten sich diese doch nur immer auf rein handwerklichem Gebiet und nahmen nur selten wissenschaftliche Formen an. Ganz anders Seger. Er hatte sich die Aufgabe gestellt, das Gebiet der Tonindustrie, das als eines der letzten noch allein auf die unsicheren Stützen der Erfahrung aufgebaut war und jede wissenschaftliche Einwirkung ängstlich von sich fern hielt, mit der Fackel der chemischen Wissenschaft zu durchleuchten und das ganze Gewerbe auf eine chemisch-wissenschaftliche Grundlage zu stellen. Seiner zähen Ausdauer und Arbeitskraft ist, im Verein mit gleichgesinnten Freunden und unter tatkräftiger Mithilfe einer Anzahl einsichtiger Tonindustrieller, dieses schwierige Unternehmen glänzend gelungen. Trotzdem er früh verstarb (Seger wurde 1839 in Posen geboren und starb in Berlin am 30. Oktober 1893 nur 54 Jahre alt) ist sein Werk nicht mit ihm ins Grab gesunken. Eine zahlreiche Schar von Schülern und begeisterten Anhängern sorgt für die Fortsetzung seines groß angelegten Werkes, das nichts geringeres bezweckt, als die wissenschaftliche Erschließung eines der interessantesten Gebiete uralter menschlicher Gewerbetätigkeit und zugleich eines Teiles des

weiten Gebiets der Silicatchemie, das wie ein noch unerstiegener Berggipfel, wie ein unbekanntes Land, inmitten wohl erforschten Gebietes liegt und noch der Eroberung harrt. Segers Tätigkeit[1]) begann mit der chemischen Untersuchung und näheren Bestimmung der Rohmaterialien der keramischen Industrie. Zusammen mit Aron lehrte er die für die feinkeramische Technik so bedeutungsvolle sogenannte rationelle Analyse kennen, d. h. die Zerlegung der besseren und reineren Tone in ihre Hauptbestandteile: in Tonsubstanz, d. i. kieselsaure Tonerde, Quarz und unzersetzte Feldspattrümmer. Für die niedere Keramik, welche mit stark durch noch andere Beimengungen, wie kohlensauren Kalk, Eisenoxyd und -hydrat, Humusbestandteilen usw. versetzten Tonen arbeitet, erwies sich die erwähnte mechanische Analyse allerdings als nur bedingt anwendbar, dort ist die Kontrolle der Zusammensetzung der Arbeitsmasse aber auch nicht mehr von so tiefgehender Bedeutung. Durch die Kenntnis der rationellen Zusammensetzung der Tone wurde es möglich, nach ganz neuen und ungemein einfachen, chemischen Grundsätzen beliebige Massen durch Rechnung aus den allerverschiedensten Materialien aufzubauen und auf ihre Brauchbarkeit zu erproben.

Durch die chemische Untersuchung der Ofengase schuf er ferner Klarheit über die Vorgänge in den Industrieöfen beim Brennen und über die Wirkungen reduzierender oder oxydierender Ofenatmosphäre auf die Ware. Durch die Herstellung einer Reihe von Glasuren, die bei steigender Temperatur in gewissen Zwischenräumen abschmelzen, schuf er die nach ihm benannten Seger-Kegel, durch die es möglich ist, die fortschreitende Temperatur im Industrieofen zu kontrollieren und die erreichte Gartemperatur mit aller Schärfe festzustellen — ein Hilfsmittel, dessen die Industrie heute nicht mehr entraten kann. Seger zog ferner den Schleier von dem bis dahin so ängstlich gehüteten, nur wenigen offenbarten Glasurgeheimnis, indem er die benutzten und erprobten Glasuren der chemischen Analyse unterwarf und sie alsdann in einfachste chemische Formeln kleidete, die dieses tiefe Geheimnis nicht nur jedem, mit den Grundzügen der Chemie einigermaßen vertrauten Laien zugänglich machten, sondern dem Fabrikanten zugleich auch ein Werkzeug von unendlicher Wichtigkeit in die Hand gaben, einer Wichtigkeit, deren ganzer Umfang in der Industrie auch heute noch nicht annähernd erkannt und gewürdigt wird. — Die vielen Fehlerquellen, die gerade in der keramischen Industrie die Früchte langwieriger, mühevoller Arbeit so häufig in Frage stellen, wurden von Seger aufgedeckt und zum Teil für

---

[1]) Vergl. Segers gesammelte Schriften, Berlin 1908, Tonindustrie-Zeitung.

immer beseitigt. Es geht nicht an, im Rahmen dieses Vortrages noch näher auf die großen Verdienste, die sich Seger um die Tonindustrie und ihre modernen, immensen Fortschritte erworben hat und die heute Gemeingut aller gewerbetreibenden Völker sind, einzugehen. Fest steht, daß seit dem Auftreten Segers ein Wendepunkt in der Ausübung des Gewerbes eingetreten ist. Die Tonindustrie ist aus der Empirie auf die wissenschaftliche Bahn hinausgetreten und hat sich wissenschaftlicher Führung anvertraut. Es besteht kein Zweifel, daß sie, wie alle anderen Gewerbe, die lange vor ihr diesen Weg gingen, zu einer ganz neuen und vielleicht ungeahnten Blüte gelangen wird und zum Teil schon gelangt ist. Wie alle derartigen Entwicklungen, vollzieht sich auch diese nur langsam, aber mit um so größerer Sicherheit.

Wie schon erwähnt wurde, sind die Anregungen Segers auf guten Boden gefallen. Namentlich in allerletzter Zeit regt es sich aller Orten auf dem tonindustriellen Gebiet. Zu einer ganzen Reihe von wissenschaftlichen Untersuchungen gab das Sodagießverfahren Veranlassung, d. h. jene eigentümliche verflüssigende Wirkung, welche kleine Mengen von kohlensauren, kieselsauren und Ätzalkalien auf Tonbreie auszuüben vermögen. Unter den Forschern, welche auf diesem Gebiet der Kolloidchemie besonders tätig gewesen sind, sind zu nennen: Förster[1]), Böttcher[2]), Weber[3]), Simonis[4]), Keppeler[5]), Spangenberg[6]), Rohland[7]), Ashley[8]) u. a. Das Gießverfahren hat durch die Genannten, besonders durch Weber und Keppeler, welcher letztere neben den Alkalien sich der Humussäure als Verflüssigungsmittel bedient, eine so stark erweiterte Anwendung gefunden, daß selbst Massen mit sehr grobem Magermittelgehalt in beliebiger Scherbenstärke durch Gießen in Gipsformen zu allerlei Werkstücken verarbeitet werden können.

Das Studium der Einwirkung von Quarz, Feldspat, Kalkspat, Kaliglimmer, Magnesit, Titansäure usw. auf den aus fast reiner Tonsubstanz bestehenden Zettlitzer Kaolin hat sich insbesondere die unter Leitung von Prof. Marquardt stehende Versuchsanstalt bei der Berliner

---

[1]) Chem. Ind. **1905**, 24. [2]) Inaug.-Dissert., Dresden 1908.

[3]) D. R.-P. 158496 [1902]; Sprechsaal **1905**, 123; Tonind.-Ztg. **1907**, 736; **1908**, Nr. 11—14.

[4]) Sprechsaal **1905**, 597; **1905**, Nr. 31; **1906**, Nr. 5.

[5]) D. R.-P. 201987 [1906].

[6]) Keppeler und Spangenberg, Journ. f. Landwirtschaft **1907**, 299.

[7]) Chem. Ind. **30**, 637; Sprechsaal **1904**, Nr. 16; **1907**, 344, 1144 u. a. O.; Ztschr. f. anorgan. Chem. **41**, 325.

[8]) Sprechsaal **1910**, Nr. 8.

Königl. Porzellanmanufaktur angelegen sein lassen. Die Arbeiten von Berdel[1]), Simonis[2]) und Rieke[3]) haben auf diesen Gebieten eine sehr erwünschte Klarheit geschaffen. Von dem zweitgenannten wurde auch die Segersche Kegelskala[4]) einer sehr eingehenden Revision und Verbesserung unterzogen. — Die nach dem Institutsleiter benannte hochfeuerfeste Masse, welche die pyrometrischen Untersuchungen bei sehr hohen Temperaturen so mächtig förderte, ist rühmlichst bekannt. Desgleichen wurden für keramische Untersuchungen sehr geeignete elektrische Öfen von dem genannten Institut[5]) beschrieben. — Eine sehr bemerkenswerte Inauguraldissertation ging aus dem Laboratorium des Hrn. Geheimrat Witt hervor. A. Zöllner[6]) wies in ihr nach, daß das hochgebrannte Feldspatporzellan ein Gemenge von glasiger Grundsubstanz, mehr oder weniger stark aufgelöstem Quarz und zahllosen stäbchenförmigen Kryställchen ist, die ein filzartiges, innig mit einander verknüpftes Gerüst bilden und aus Sillimanit bestehen, dessen Isolierung ihm gleichfalls gelang. Zöllner empfiehlt diese Tatsache als optisches Unterscheidungsmittel zwischen hoch- und niedriggebranntem Porzellan, da Porzellane, die nur etwa bis zur Temperatur von Kegel 12 (1370°) gebrannt sind, keine Krystallite enthalten.

Sehr bemerkenswerte Untersuchungen über die Isolierfähigkeit von Porzellanmassen verschiedenster Zusammensetzung, sowie über die Bedingungen, welche zur Erzielung höchst möglicher Isolierfähigkeit beim Porzellan erfüllt werden müssen, veröffentlichte A. S. Watts in der Transactions[7]) der A. C. S. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind neuerdings von A. Zöllner[8]) bestätigt und mit seinen Anschauungen über die Mitwirkung der Krystallite hierbei in Einklang gebracht worden.

Ein hohes Interesse nahmen diejenigen Arbeiten in Anspruch, welche bestrebt sind, das Problem der Kaolinisierung der Gesteine zu lösen. Während H. Rösler[9]) in seiner Inauguraldissertation im Sinne Weinschenks die Behauptung aufstellt und zu beweisen

---

[1]) Sprechsaal **1904**, 35, 71, 109 ff., ferner 675, 715, 753.

[2]) Sprechsaal **1907**, 390 ff.

[3]) Sprechsaal **1905**, Nr. 46—48; **1907**, Nr. 15—17; **1908**, Nr. 30 und 42.

[4]) Sprechsaal **1907**, 71 und 390 ff.; **1908**, 561.

[5]) Simonis und Rieke, Sprechsaal **1906**, 590 und 1283.

[6]) Inaug.-Dissert., Berlin 1908; Sprechsaal **1908**, Nr. 36—39.

[7]) Trans. A. C. S. IX, 605 [1907]; X, 540.

[8]) Keram. Jahrb. 1910, 101.

[9]) Inaug.-Diss., München 1902; Sprechsaal **1908**, 661; Ztschr. f. prakt. Geol. **1908**, 510; Tonind.-Ztg. **1909**, 76.

sucht, daß der Kaolinisierungsprozeß mit der normalen Verwitterung der Gesteine nichts zu tun habe, vielmehr sehr wahrscheinlich auf tiefergreifende, postvulkanische, pneumatolytische und pneumatohydatogene Prozesse zurückzuführen sei, wird diese Ansicht von anderen Forschern, insbesondere von ihrem Hauptvertreter Stremme[1]), lebhaft bekämpft. Letzterer sieht in der Kohlensäure das hauptsächlichste kaolinbildende Agens und weist besonders auf die Wirkung des Moorwassers als gesteinszersetzend hin. Zwar ist diese hochinteressante Streitfrage noch keineswegs entschieden, doch scheint sie ihrer Entscheidung näher und näher zu kommen und wird dann gleichfalls einen weithin sichtbaren Markstein emsiger wissenschaftlicher Tätigkeit auf dem Gebiet der Tonindustrie bilden.

Über Krystallglasuren berichteten W. Pukall[2]), Körner[3]) und A. Heinecke[4]). Letzterem[5]) verdankt die Industrie außerdem eine eingehende Anleitung über das Brennen von Porzellan, während P. Bartel[6]) sehr erwünschte Aufschlüsse über die altrömische, rote, samische oder arretinische Ware gab, welche meist mit dem Namen terra sigillata bezeichnet wird.

Alle diese und viele andere wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiet der Tonindustrie, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann, sind höchst erfreuliche Erscheinungen und geeignet, das nach dem Tode Segers etwas erloschene Interesse an der wissenschaftlichen Erforschung des in Rede stehenden Zweiges der technischen Chemie aufs neue zu beleben.

Lassen Sie mich nun zum Schluß auch noch mit einigen Worten auf meine eigenen, freilich noch nicht abgeschlossenen Arbeiten, die in Anbetracht meiner sonstigen Berufsgeschäfte und der geringen Mittel, die einer Fachschule zu Gebote stehen, immer nur bescheidenen Umfanges sein können, zurückkommen.

Ich habe es mit anderen von jeher als hinderlich empfunden, daß trotz allem, was man über das Verhalten von Silicatgemischen bisher wußte und weiß, doch so verhältnismäßig wenig und noch dazu Widerspruchsvolles über die einfachen Silicate, ihre Darstellung, ihre Eigenschaften und ihr Verhalten im Feuer bekannt war und auch im Lauf der Zeit trotz mancher wertvollen Arbeit bekannt geworden ist.

---

[1]) Ztschr. f. prakt. Geol. **1908**, 122 ff.; Zentralbl. f. Min., Geol. u. Paläont. **1909**, 427; Sprechsaal **1910**, 90.

[2]) Sprechsaal **1908**, Nr. 36, 37, 38. [3]) Sprechsaal **1908**, 743.

[4]) Tonind.-Ztg. **1909**, 1586. [5]) Tonind.-Ztg. **1908**, 1410.

[6]) Tonind.-Ztg. **1909**, 632.

Und doch ist es nicht von der Hand zu weisen, daß es nur auf der Grundlage einer eingehenden Kenntnis der einfachen Silicate und ihrer Eigenschaften möglich sein wird, in das Verständnis der komplizierteren Vorgänge auf dem so großen und noch so unerschlossenen Gebiet der Chemie des Siliciums endlich tiefer einzudringen.

Die bisherigen Erfahrungen der Chemiker mit der Darstellung von künstlichen Silicaten waren nicht eben sehr ermutigend, und auch die ausgezeichneten Untersuchungen von Prof. Jordis[1]) und seinen Schülern, die von O. Schott[2]) u. a., schienen nicht viel Hoffnung für ein erfolgreiches Vorgehen auf diesem Gebiet übrig zu lassen. Dennoch wurden Versuche, zunächst mehr technischer Art, gewagt. Es wurden auf dem bekannten Wege Fällungen aus selbstgefertigtem, nach dem Schema des Metasilicats zusammengesetzten Natronwasserglas und Metallsalzen dargestellt. Neu war die Anwendung der Porzellankugelmühle zu diesem Zweck, die sich allerbestens bewährt hat. Von den Ergebnissen betone ich nur zwei, die bestimmend auf die weiteren Versuche einwirkten. Das eine ist die Erkenntnis, daß es nicht gleichgültig ist, bei welcher Temperatur das Natriumsilicat dargestellt wird, und das zweite, daß es auf verhältnismäßig einfache Weise gelingt, manche von den amorphen Silicaten durch Erhitzen mit Kochsalz oder anderen geeigneten Chloriden, wie Salmiak, Chlorkalium usw., zur Krystallisation zu bringen. Zur mehr wissenschaftlichen Behandlung der Angelegenheit wurde jedoch vorerst noch ein anderer Weg eingeschlagen.

Dieser gründete sich auf die Beobachtung, daß bei dem üblichen Aufschließungsprozeß von Silicaten mit der mehrfachen Menge an kohlensaurem Alkalicarbonat die Zersetzung nur in verhältnismäßig wenigen Fällen soweit geht, daß die mit Kieselsäure verbundenen Basen in Carbonate übergehen oder sich als Oxyde abscheiden, während die Kieselsäure sich mit dem Alkali verbindet. Die durch Säuren unzersetzbaren Silicate werden in den meisten Fällen nur in andere, einfachere verwandelt, die von Säuren leicht in ihre Bestandteile zerlegt zu werden vermögen. Diese letzteren aber sind in reinem Zustande nicht selten krystallisiert und somit als einheitliche Körper anzusprechen. Man gewinnt sie leicht beim Zusammenschmelzen von 1 Mol. eines Metalloxyds in Form eines Salzes desselben mit 4—8 Mol. Kieselsäureanhydrid und 16 Mol. entwässertem Natriumcarbonat, eine Mischung, die im Platintiegel bei einer Tempe-

---

[1]) Jordis und Kanter, Ztschr. f. anorgan. Chem. **1905**, Bd. 43; Ztschr. f. angew. Chem. **1906**, Heft 41; Jordis und Hennis, Journ. f. prakt. Chem. **1908**, Bd. 77.

[2]) Inaug.-Dissert., Heidelberg 1906.

ratur von etwa Silberschmelzhitze leicht niedergeht. Der Prozeß gleicht im übrigen ganz dem bekannten Aufschließungsverfahren bei den Silicaten. Die erhaltenen krystallisierten Körper erwiesen sich jedoch meist als natriumhaltig und waren zum Teil auch wenig beständig. Die Methode wurde daher zugunsten einer anderen wieder aufgegeben.

Mit mehr Aussicht auf Erfolg, zumal nach mancherlei wichtigen Beobachtungen und Erfahrungen, wurde eine dritte Methode in Angriff genommen. Es war die alte, viel angewandte der Darstellung der Silicate auf nassem Wege durch Umsetzung und Fällung. Aber das zugehörige reine Natriummetasilicat wurde aus doppeltkohlensaurem Natrium und reinem, gemahlenem Quarzsand in Platingefäßen in einer kleinen Gasmuffel erschmolzen. Man trieb die Temperatur aus ganz bestimmten Gründen jedoch nicht höher, als zur völligen Auflösung des Sandes erforderlich war, weil höhere Temperaturen das Endprodukt anscheinend schädlich beeinflußten. Diese Temperatur fällt mit dem Schmelzpunkt des Goldes zusammen. Um völlig sicher zu sein, daß der Prozeß in allen Schichten der Schmelze auch wirklich zu Ende ging, pulverte man das schön krystallisierte Material nochmals gröblich und schmolz es ein zweites Mal bei derselben Temperatur ein. Während des Pulverns zerfällt es beim Anstoß zum Teil von selber in lange, seidenglänzende, spießige Krystalle, die sich im Wasser nicht viel schwerer als Sodakrystalle unter geringer Erhöhung der Temperatur desselben lösen und ganz frei von Kohlensäure sind. Die nach dem Lösen immer etwas getrübte Flüssigkeit klärt sich nach etwa 24 Stunden und kann bei der Filtration durch das Tonfilter krystallklar erhalten werden. In diesem Zustand kann sie wie eine Kochsalz- oder Sodalösung beliebig lange und in jeder beliebigen Verdünnung unverändert aufbewahrt werden. Schmelzen, welche zum Orthosilicat führen sollten, waren immer stark kohlensäurehaltig und daher unbrauchbar.

Mit Hilfe dieser Lösung wurden nun — ich beabsichtige, erst nach Abschluß der Arbeiten hierüber eingehender zu berichten — die bekanntesten Metallsilicate nach dem Verfahren der Wechselzersetzung in wäßriger Lösung dargestellt. Wegen der außerordentlich voluminösen Niederschläge und wegen des Erfordernisses, sie so rein als nur immer möglich auszuwaschen, wurde in starken Verdünnungen gearbeitet, so daß die zum Fällen benutzte Silicatlösung auf 1 l Wasser nur 1.625 g Natriummetasilicat enthielt. Das in ca. 2 l gelöste, möglichst neutrale Metallsalz wurde dann unter Umrühren damit vermischt. In den meisten Fällen erwies sich diese Methode als durchaus vorteilhaft; in anderen blieb der ganze Niederschlag oder ein Teil davon in

kolloidaler Suspension, so daß die ganze Flüssigkeit filtriert werden mußte, was mit Hilfe des Tonfilters immer leicht zu bewerkstelligen war. Bei einigermaßen genauer Abmessung der theoretischen Mengen der Reagenzien, die aufeinander wirken sollten, zeigte sich nach der Fällung kein irgendwie beachtenswerter Überschuß des einen oder anderen Reaktionsproduktes. Die untersuchten Fälle erstreckten sich auf Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Fe, Fe_2, Al, Mn, Ni, Co, Cu und Pb. In einem Falle, beim Blei, erwies sich der schneeweiße Niederschlag bald nach der Fällung als aus lauter feinsten, im Sonnenschein flimmernden Blättchen bestehend. Die blaugrüne Fällung des Eisenoxydulsalzes oxydiert sich allmählich an der Luft und wird braun; etwas Ähnliches geschieht beim Manganniederschlag, dessen Farbe von Rosa in Braunschwarz übergeht. Beim mehr oder weniger heftigem Glühen der Niederschläge, die auch nach dem Trocknen im Wasserbade meist noch stark wasserhaltig sind, tritt meist Krystallisation ein und mehr oder weniger Schwerlöslichkeit in Säuren. Eine Ausnahme hiervon macht das Bleisilicat. Es schmilzt schon bei beginnender Rotglut.

Am meisten mußte natürlich das auf diese Weise dargestellte Aluminiumsilicat interessieren, und auf dieses will ich daher im Rahmen dieses Vortrags auch nur näher eingehen, weil ja nicht ausgeschlossen ist, daß es mit der, einstweilen noch hypothetischen Tonsubstanz, jenem gleichfalls aus kieselsaurer Tonerde bestehenden, die spezifischen Eigenschaften jener bildsamen Erdarten, welche unter dem Namen »Tone« zusammengefaßt werden, bedingenden, wesentlichen Bestandteil derselben in irgend einer Beziehung steht. Die Analyse ergab überraschenderweise, daß das aus der Kombination von Natriummetasilicat und Ammoniakalaun erhaltene Produkt nicht dem Meta-, sondern mehr dem Orthosilicat entsprach, welches auf 3 Mol. Kieselsäure 2 Mol. Tonerde erfordert. Der Niederschlag enthält außerdem noch 6 Mol. Wasser.

Ber. für $3\,SiO_2, 2\,Al_2O_3, 6\,H_2O$:		Gef.:
SiO_2	36.59	38.77
Al_2O_2	41.46	40.22
H_2O	21.95	21.01
	100.00	100.00

Weil nun aber der schon erwähnte integrierende Bestandteil der Tone, die sogen. Tonsubstanz, welche in der reinsten Form im geschlämmten Zettlitzer Kaolin und im englischen China clay auftritt, auf 2 Mol. Kieselsäure nur 1 Mol. Tonerde neben 2 Mol. Wasser enthält, ließ sich mit dem erwähnten Niederschlag zunächst nicht viel anfangen.

Eine Mischung von 2 Mol. Natriummetasilicat mit 1 Mol. Natriumaluminat in alkalischer Lösung lieferte einen starken, weißen, jedoch auch

stark natriumhaltigen Niederschlag von wenig konstanter Zusammensetzung. Aber dieser Niederschlag und, wie sich später ergab, auch der vorhinerwähnte, aus Ammoniakalaun und Natriummetasilicat in neutraler, wäßriger Lösung erhaltene, natriumfreie, löst sich glatt in einem allerdings beträchtlichen Überschuß von Natrium- bzw. Kaliumhydroxyd. [Auf 1 g $Al_2(OH)_6$ und 1.6 g Na_2SiO_3 kommen allein 16.3 g NaOH in 55 ccm Wasser.] Erwärmt man aber diese klare, erforderlichen Falls durch das Tonfilter filtrierte Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade, so trübt sie sich schnell unter Abscheidung eines reichlichen, weißen, nunmehr aber krystallisierten Niederschlags, der sich durch längeres Auswaschen mit heißem Wasser vom anhaftenden Alkali nahezu vollständig befreien läßt. Diese stabile, wohl charakterisierte Verbindung zeigt erst einige Ähnlichkeit mit der hypothetischen, natürlichen Tonsubstanz, denn sie hat die Zusammensetzung $2SiO_2, Al_2O_3. Na_2O. 2H_2O$.

Ber. für $2SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, 2H_2O$:		Gef.:
SiO_2	37.50	36.96
Al_2O_3	31.88	32.01
Na_2O	19.37	19.80
H_2O	11.25	10.83
	100.00	99.60

Gelang es, aus dieser Substanz das Na_2O auf irgend einem Wege zu eliminieren, so mußte man zur Tonsubstanz gelangen. — Die Ausbeute betrug nur 67.2 %. Sie steigerte sich etwas bei Anwendung von 2 Mol. Natriumaluminat auf 3 Mol. Natriummetasilicat, doch nicht sehr erheblich. Die Lauge enthält stets noch beachtenswerte Mengen von Kieselsäure und Tonerde, welche durch Salmiak oder durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt werden können. Der amorphe weiße Niederschlag aber ist in beiden Fällen stark natriumhaltig, so daß die Möglichkeit des Vorhandenseins von alkalilöslichen Isomeren nicht ausgeschlossen ist.

Einen Zeolith von derselben Zusammensetzung hatte, wie mir durch private Mitteilung bekannt wurde, F. Singer auf dem Schmelzwege und durch Auslaugung der Schmelze mit Wasser erhalten. Er versuchte auf dem Wege des Austausches das Natrium durch Ammonium zu ersetzen und letzteres durch andauerndes Erwärmen mit Wasser allmählich zu entfernen.

Weil die immerhin bemerkenswerte Bildungsweise des in Rede stehenden krystallisierten Körpers eine ganze Reihe theoretischer Ausblicke eröffnete, wurde vor der weiteren Verfolgung des Tonsubstanz-Problems zunächst die natürliche sogen. Tonsubstanz, die, wie bereits erwähnt, in den besten Marken des geschlämmten Zettlitzer Kaolins und des englischen China clay in der reinsten Form zur Erscheinung gelangt, auf ihr Verhalten gegen Natronhydrat untersucht; desgleichen

wurde das Muttergestein, aus dem sie durch irgend einen Zersetzungsprozeß entstanden ist, der Feldspat, derselben Untersuchung unterworfen.

Dabei ergab sich, daß der Kaolin schon beim bloßen Digerieren mit heißer, starker Natronlauge (auf 10 g Kaolin in 200 ccm Wasser kamen 50 g Natriumhydroxyd) im Wasserbade in wenigen Tagen viel Natrium aufnimmt und sich in eine trockne, sandige, in Salzsäure fast vollständig lösliche Masse verwandelt. (Während viertägiger Digestion gingen 1.11 g in Lösung, während 10.71 g als Rückstand hinterblieben.) Beim Kochen in einem großen Überschuß von konzentriertester Natronlauge (auf 1 g Kaolin in 15 ccm Wasser kommen nicht weniger als 18 g Natriumhydroxyd) löst er sich fast vollständig auf, scheidet beim Abkühlen und Verdünnen aber eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz aus, welche sich als mit dem oben erwähnten Körper identisch erwies. Beim Kochen und schließlichen Schmelzen mit Natronhydrat und Wasser (auf 70 g Kaolin kamen 300 g Natronhydrat, 10 g Tonerdehydrat und 150 ccm Wasser) erhält man nach dem Auslaugen der erstarrten Schmelze eine weiße, schön krystallisierte Substanz, welche mit dem erwähnten, aus Natriummetasilicat und Natriumaluminat in stark alkalischer Lösung gewonnenen Zeolith gleiche Zusammensetzung hat. Die Ausbeute betrug rund 78 % der theoretischen. In der Lauge bleibt also auch hier ein Teil Tonerde, verbunden mit Kieselsäure und Alkali, in Lösung. Die gelöste Substanz kann durch Salmiak oder Kohlensäure leicht zur Abscheidung gebracht werden. Die zugesetzten 10 g Tonerdehydrat hatten den Zweck, in dem Kaolin stets noch vorhandene freie Quarz-Kieselsäure gleichfalls in den Zeolith überzuführen.

Gemahlener Feldspat mit Natriumhydroxyd, Wasser und Aluminiumoxydhydrat im Verhältnis von 33 g Feldspat zu 300 g Natriumhydroxyd und 19.2 g $Al_2(OH)_6$ in 200 ccm Wasser in der Silberschale bis zum Steifwerden der Masse erhitzt, geht ebenfalls leicht in Natriummetasilicat und den in Rede stehenden Zeolith über, und zwar am leichtesten und bequemsten dann, wenn man durch Zugabe der erforderlichen Menge Tonerdehydrat dafür Sorge trägt, daß das entstehende Natriummetasilicat sich gleichfalls in Aluminiumnatriumsilicat zu verwandeln vermag.

$$6\,SiO_2, Al_2O_3, K_2O + 2\,Al_2(OH)_6 + x\,NaOH + 6\,H_2O$$
$$= 2\,SiO_2, Al_2O_3, K_2O, 2\,H_2O + 2[2\,SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, 2\,H_2O] + \ldots$$

Die Ausbeute betrug 43.47 g.

Diese letztere Tatsache gab Veranlassung zur direkten Darstellung des Körpers aus reinem Quarzsand, Tonerde-, Natronhydrat und Wasser nach demselben, beim Feldspat und beim Kaolin angewandten Verfahren. [In Anwendung kamen 18.75 Sand, 24.37 $Al_2(OH)_6$,

150 NaOH und 75 ccm Wasser.] Das Resultat war nach dem Auslaugen eine schöne, weiße, krystallisierte, mit der in Rede stehenden gleichfalls identische Substanz. Die Ausbeute betrug 60 % der theoretischen; 40 % blieben in Lösung.

Wendet man an Stelle von Natriumhydroxyd kohlensaures Natrium an, so erhält man in allen Fällen dieselbe Verbindung, jedoch ist in diesem Falle intensives Glühen erforderlich.

Das Natrium-aluminium-silicat besteht aus kleinen, weißen, mikroskopischen Kryställchen ohne glänzende Flächen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie fischrogenartig oder wie Perlenschnüre aneinander gereiht. Die Substanz schmilzt, wenn auch schwierig, auf dem Platinblech in der Gebläsestichflamme. Ihr Schmelzpunkt liegt nach der Segerschen Skala jenseits desjenigen des Kegels 7, d. h. jenseits 1270°. In Ermangelung geeigneter Vorrichtungen hat eine genaue Messung bisher nicht stattfinden können. Es ist das übrigens dieselbe Temperatur, bei welcher sich die sogenannte Salzglasur auf den Steinzeuggefäßen bildet. In der Tat hat Maeckler[1]) gefunden, daß die Zusammensetzung dieser Glasur neben — allerdings mehr — Kieselsäure zugleich Tonerde und Natrium enthält.

Die Substanz ist nicht ganz unlöslich in heißem Wasser. Längeres Kochen mit diesem entzieht ihr auch etwas Alkali. In verdünnten Säuren löst sie sich leicht und klar auf. Beim Glühen entläßt sie die 2 Mol. Wasser. Der krystallinische Rückstand löst sich auch nach sehr heftigem Glühen gleichwohl leicht in verdünnter Salzsäure. Beim Digerieren mit doppeltkohlensaurem Natrium im Einschlußrohr bei 180° bleibt der Körper unverändert, desgleichen beim Erhitzen mit Kochsalz auf beliebig hohe Temperaturen.

Aus den geschilderten Darstellungsmöglichkeiten scheint sich die wichtige Tatsache zu ergeben, daß,

> wo Kieselsäure und Tonerde, sei es im freien, sei es im gebundenen Zustande, unter dem Einfluß sehr konzentrierten und überschüssigen heißen Ätzalkalis zusammenkommen, als Endprodukt stets eine Verbindung entsteht, welche auf 1 Mol. Tonerde 2 Mol. Kieselsäure, 1 Mol. des betreffenden Alkalioxyds und 2 Mol. Wasser enthält.

Kohlensaures Alkali bewirkt eine ähnliche Reaktion, jedoch erst beim Glühen und Auslaugen der Schmelze mit Wasser.

Inwieweit dieser Satz auch auf die Erdalkalien zutrifft, entzieht sich zurzeit noch meiner Kenntnis; doch deuten die Darstellungsweise und das Verhalten der hydraulischen Körper anscheinend ziemlich deutlich darauf hin, daß dort ähnliche Verhältnisse vorliegen.

---

[1]) Tonind.-Zeitung **1905**, 251.

Es sei auch — im Hinblick auf die Bildung der schon wiederholt erwähnten Salzglasur, wenn Ton im hoch erhitzten Zustande mit Dämpfen von Kochsalz zusammenkommt — noch darauf hingewiesen, daß Zettlitzer oder englischer Kaolin (China clay), mit Kochsalz in der 10-fachen Menge geschmolzen, schon bei Silberschmelzhitze (950°) unter Wasser-Verlust und Chlorwasserstoff-Entwicklung nahezu soviel Na_2O aufnehmen als der Bildung des weiter oben besprochenen Körpers $2\,SiO_2, Al_2O_3, Na_2O$ entspricht. Dies sind theoretisch 21.8 %. Die beiden Kaoline gehen dabei in eine krystallinische Form über und zeigen beim Auslaugen mit Wasser silberglänzende, flimmernde Blättchen, die jedoch bald, wahrscheinlich durch Wasser-Aufnahme, sich in eine krystallinische Masse umwandeln. In der Regel sind ihnen viele, aus Eisenoxydsilicat bestehende, rote Kryställchen beigemischt. Mit Salzsäure behandelt, quillt die krystallinische Masse auf, gibt Na_2O an die Säure ab und addiert dafür Wasser. Eine nähere Untersuchung dieser Dinge ist in Vorbereitung.

Faßt man nun alle die höchst bemerkenswerten Vorgänge, welche zur Bildung des Aluminiumnatriumsilicats führen, seine Eigenschaften sowie seine leichte Bildungsweise, nicht nur aus den elementaren Stoffen, wie Kieselsäureanhydrid und Tonerdehydrat, sondern auch aus den erwähnten Mineralien, wie Kaolin und Feldspat, zusammen, so kann man sich des Eindrucks, daß es zu der natürlichen Tonsubstanz wirklich in näherer Beziehung steht, nicht erwehren. Es ist aber auch schwer, sich der Grundansicht, welche Karl Zulkowski[1]) in seinem Aufsatz: Über die Konstitution des Glases und verwandter Erzeugnisse mit Rücksicht auf die Tonsubstanz aussprach, zu verschließen. Dort heißt es:

> »Wenn man die Strukturformel des Kaolinits in Betracht zieht, so findet man, daß derselbe keine salzartige Verbindung darstellt, wie man aus der Bezeichnung »kieselsaure Tonerde« schließen könnte. Diese Verbindung ist vielmehr eine vierbasische Säure und das geglühte Produkt deren Anhydrid.«

Die erwähnte Strukturformel, welche er aus theoretischen Erwägungen über die vermutlichen Vorgänge bei dem Verwitterungsprozeß des Feldspats ableitet, hat die Form:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad OH \\ \qquad\qquad\quad \cdot \\ OH.SiO.O.Al \\ OH.SiO.O.Al \\ \qquad\qquad\quad \cdot \\ \qquad\qquad\quad OH \end{array} \Big\rangle O = 2\,SiO_2, Al_2O_3, 2\,H_2O.$$

[1]) Chem. Industrie **1899**, 280.

Durch Zusammenschmelzen von Zettlitzer Kaolin mit steigenden Mengen von kohlensaurem Kalium versucht er, aus dem durch entweichende Kohlensäure hervorgerufenen Gewichtsverlust die Menge des aufgenommenen Alkalis zu berechnen und die Vierbasizität der von ihm nunmehr mit dem Namen »Aluminiumkieselsäure« bezeichneten Tonsubstanz zu beweisen.

Existiert eine solche Aluminiumkieselsäure oder kurz »Kaolinsäure« in der Tat, so würde der vorliegende Körper, das Aluminiumnatriumsilicat, das Natriumsalz einer solchen darstellen, aber das einer nur zweibasischen Säure, die wahrscheinlich auch noch mehr Hydroxylgruppen enthält, welche bei der Einwirkung überschüssigen Alkalis vielleicht ebenfalls in Aktion treten, aber bei der Behandlung mit Wasser oder schwachen Säuren die aufgenommene Basis alsbald wieder fahren lassen. Der Kaolin aber wäre dann — entgegen der Ansicht Zulkowskis — nicht als die Säure selber, sondern als das Anhydrid dieser zweibasischen Säure anzusehen.

Aus dem Verhalten des Kaolins oder Kaolinits gegen Natriumhydroxyd, welches eine einfache Addition von 1 Mol. Na_2O darstellt, glaube ich nämlich schließen zu dürfen, daß die vermutete Anhydridbindung, die auch Zulkowski annimmt, sich löst und an Stelle des einen Atoms Sauerstoff zwei, durch Natrium abgesättigte Hydroxylgruppen treten. Das setzt dann allerdings voraus, was Zulkowski nicht angenommen zu haben scheint, daß zwischen den beiden Siliciumatomen eine Doppelbindung besteht, denn sonst müßte das Molekül des Kaolinits in zwei einfachere Moleküle zerfallen. Demnach möchte ich die Konstitution des kaolinsauren Natriums, wenn ich es so nennen darf, wie folgt annehmen:

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\quad \dot{O}H \\ OH.\underset{\cdot\cdot}{Si}O.O.\dot{Al}.ONa \\ OH.\underset{\cdot\cdot}{Si}O.O.\dot{Al}.ONa \\ \qquad\qquad\quad \dot{O}H \end{array} = 2\,SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, 2\,H_2O.$$

Es lag natürlich nahe, die Existenz dieser Aluminiumkieselsäure durch ihre Reindarstellung zu bestätigen und sie durch Abscheidung aus ihrem Natriumsalz zu gewinnen. Weil der Körper jedoch gegenüber starken Säuren empfindlich ist, wurde zunächst nach der folgenden Methode verfahren.

1. 5 g kaolinsaures Natrium wurden im Soxhletschen Extraktionsapparat im Kohlensäurestrom mit Wasser ausgelaugt. Es gelang bei ununterbrochenem Betriebe in rund 11 Tagen oder 264 Stunden der Substanz den größten Teil ihres Alkalis zu entziehen und durch Wasser zu ersetzen. Aber die Methode hatte zugleich den Nachteil,

daß auch Kieselsäure neben Spuren von Tonerde in Lösung gingen, wodurch eine Anreicherung der Tonerde unvermeidlich war. Der ausgelaugte Körper zeigte unter dem Mikroskop noch genau die fischrogenartige Struktur der ursprünglichen Substanz. Die Analyse ergab:

SiO_2	36.82
Al_2O_3	37.49
Na_2O	7.10
H_2O	19.95
	101.36.

Daraus folgt, das auf 1 Molekül Tonerde nur noch 1.67 Moleküle Kieselsäure (bei 0.31 Mol. Natriumoxyd und 3 Mol. Wasser) kommen. Es scheint demnach, daß durch den Auslaugeprozeß zugleich eine teilweise Zersetzung der Kieselaluminiumsäure herbeigeführt wird.

Ein besseres Resultat wurde durch die folgende Methode erzielt:

2. 30 g kaolinsaures Natrium wurden mit 100 ccm Wasser übergossen und durch allmählichen Zusatz von 80 ccm verdünnter Salzsäure gelöst. Nach der Verdünnung auf 3 l wurde mit einem geringen Überschuß von Ammoniak gefällt. Der weiße, etwas glasig aussehende, sehr voluminöse Niederschlag setzt sich klar ab. Er wurde mit Hülfe des Tonfilters abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Nach der Theorie mußten sich in der Mutterlauge 10.92 g Kochsalz vorfinden. Sie enthielt davon 10.62 g. Die Analyse ergab:

Ber. für $2SiO_2, Al_2O_3, 3H_2O$:		Gefunden:	
SiO_2	43.47		42.07
Al_2O_3	36.91		36.33
H_2O	19.57		20.00
	99.55	Na_2O	2.15
			100.55.

Es gelang zwar auch auf diese Weise nicht, die Substanz vollständig vom Natrium zu befreien, jedoch enthielt sie nunmehr, wie die Analyse zeigt, nur noch 2.15 % und blieb im übrigen unzerstört. Auch ein Ammoniakgehalt von 1.26 % konnte durch eine besondere Analyse nachgewiesen werden. Das Verhältnis zwischen Kieselsäure, Tonerde und Wasser in der bei 100° getrockneten Substanz entspricht aber ziemlich genau der Formel

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad OH \\ OH.\overset{\cdot\cdot}{Si}.O.O.Al.OH \\ OH.\overset{\cdot\cdot}{Si}.O.O.Al.OH \\ \qquad\qquad OH \end{array} = 2SiO_2, Al_2O_3, 3H_2O$$

also der erwarteten Aluminiumkiesel- oder Kaolinsäure.

Der Körper sieht im getrockneten oder gepulverten Zustande rein weiß aus, ist amorph und in der Gebläsestichflamme unschmelzbar.

Frisch gefällt, löst er sich leicht in verdünnten Säuren und fällt auf Zusatz von Ammoniak wieder aus. Bei 100° getrocknet, ist er in kalten Säuren nur schwierig löslich. Von kochenden Säuren wird er in jedem Falle unter Abscheidung von Kieselsäureflocken leicht zersetzt. Mit Kochsalz bei Silberschmelzhitze geglüht, verhält er sich genau wie der Zettlitzer und der englische Kaolin, d. h. er verwandelt sich in eine krystallinische Substanz, die auf dem Platinblech in der Gebläsestichflamme schmilzt, mit verdünnter Salzsäure aufquillt und an diese Natrium abgibt. Eine Mischung aus Kieselsäure- und Tonerdehydrat, in derselben Weise behandelt, zeigte diese Eigenschaften nicht. Unähnlich dem Kaolin verhielt sich der Körper insofern, als ersterer seine beiden Wassermoleküle erst beim Glühen entläßt. Die erwähnte Substanz aber verliert über die Hälfte ihrer drei Moleküle Hydratwasser schon bei Temperaturen bis zu 350°; den Rest allerdings erst beim Glühen. An Stelle von Tonsubstanz in eine Porzellanmasse von der Zusammensetzung 50 Tonsubstanz, 25 Quarz und 25 Feldspat, unter Berücksichtigung des Mehrgehaltes an Wasser, eingerechnet, liefert sie eine, wenn auch wenig, so doch deutlich bildsame Masse, die nach dem Brennen bei einer Temperatur von Kegel 12 (ca. 1370° C) sich in ein schönes, weißes, transparentes Porzellan verwandelt. Eine genau ebenso zusammengesetzte Masse, in welcher anstelle von Tonsubstanz gleichwertige, aber unverbundene Mengen von Kieselsäure- und Tonerdehydrat eingeführt wurden, unterschied sich schon durch den Mangel an Bildsamkeit von der ersteren. Sie vermochte aber auch im Feuer — sie wurde zugleich mit der ersterwähnten Probe an derselben Stelle des Ofens, also auch bei derselben Temperatur gebrannt — kein eigentliches Porzellan zu liefern.

Es gelang bisher nicht, die Kaolinsäure durch Entziehung eines Moleküls Wasser in ihr Anhydrid, also in die natürliche Tonsubstanz oder in einen dieser gleich zusammengesetzten Körper mit ähnlichen Eigenschaften zu verwandeln, doch werden die Versuche hierzu eifrig fortgesetzt.

Was jedoch die Konstitution dieses Anhydrids anlangt, so würde ich mich der Ansicht Zulkowskis[1]) nicht anschließen können, sondern vielmehr die nachfolgende für wahrscheinlich halten, zumal sie der ungemein hohen Stabilität des Kaolins mehr gerecht wird.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad OH \\ OH.\overset{\cdot\cdot}{Si}.O.O.Al \\ OH.\overset{\cdot\cdot}{Si}.O.O.Al \\ \qquad\qquad\quad OH \end{array} \Big\rangle O = 2\,SiO_2 . Al_2O_3, 2\,H_2O.$$

[1]) l. c.

Erwähnen will ich noch, daß die Verhältnisse beim Eisen, zum Teil auch beim Mangan, ganz ähnliche sind, nur ist die Aufnahmefähigkeit für Alkalien nicht mehr so ausgeprägt.

Zum Schluß darf ich vielleicht noch darauf hinweisen, daß ich in meinem Assistenten Hrn. Dr. A. Berge, welcher mir auch bei der Fortsetzung der Arbeit zur Seite stehen wird, einen ebenso umsichtigen wie unermüdlichen Mitarbeiter fand, dem ich hinsichtlich der bisherigen Förderung der Untersuchung außerordentlich viel verdanke.

---

329. A. Michaelis und August Lachwitz: Über die Pyrine des 1.3-Dimethyl-pyrazolons.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 21. Juni 1910.)

Zur Darstellung dieser Verbindungen gingen wir von dem 3-Methyl-5-chlor-pyrazol, $N\begin{cases}NH \text{———} C\\ C(CH_3).CH \text{———} C\end{cases}Cl$, aus, das durch Einwirkung von Jodmethyl in das Jodmethylat des 1.3-Dimethyl-5-chlorpyrazols übergeht, indem nicht allein an das 2-Stickstoffatom Jodmethyl angelagert, sondern auch das Wasserstoffatom der Imidogruppe durch Methyl ersetzt wird. Durch Einwirkung von Schwefelnatrium und von Anilin auf dasselbe wurde leicht das Thiopyrin und Anilopyrin, durch Einwirkung von Silberoxyd und von Ammoniak schwieriger das Antipyrin und das Iminopyrin erhalten.

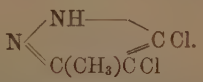
3-Methyl-5-chlor-pyrazol, $C_4H_5N_2Cl$.

Das zur Gewinnung dieser Verbindung nötige 3-Methylpyrazolon wird leicht durch Zusatz einer 6-prozentigen Lösung von Hydrazinhydrat zu unter Wasser befindlichem Acetessigester unter gelindem Erwärmen und kräftigem Schütteln erhalten. Das Pyrazolon scheidet sich beim Erkalten der Lösung zum Teil in weißen Krystallen aus, der Rest wird durch Eindampfen erhalten (Schmp. 215°). 1 Mol.-Gew. desselben wurde dann mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid 6 Stunden auf 150° erhitzt und der Rohrinhalt, eine zähflüssige, gelblich rot gefärbte Masse, in Eiswasser gegossen, zwecks Entfernung des überschüssigen Phosphoroxychlorids. Nach Neutralisation der Lösung mit Soda wurde das Chlorpyrazol durch Ausschütteln mit Äther und Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Petroläther und Ligroin isoliert.

0.2295 g Sbst.: 0.2838 g AgCl,

$C_4H_5N_2Cl$. Ber. Cl 30.47. Gef. Cl 30.59.

Das 3-Methyl-5-chlorpyrazol krystallisiert aus Äther in kräftigen Nadeln, aus Ligroin in großen, farblosen, rhombischen Krystallen, an denen ein Makro- und Brachydoma ($\bar{p}\infty$ und $\breve{p}\infty$) sowie Makro- und Brachypinakoid ($\infty\bar{p}\infty$ und $\infty\breve{p}\infty$) beobachtet wurden. Es schmilzt bei 116°, hat einen unangenehmen, sehr durchdringenden Geruch und löst sich in heißem Wasser, sowie in den meisten organischen Lösungsmitteln, nicht in kaltem Wasser, wohl aber in wäßriger Natronlauge, sowie in Säuren. Es siedet unter Atmosphärendruck gegen 258°.

3-Methyl-4.5-dichlor-pyrazol, 

Man erhält diese Verbindung, indem man die eben beschriebene mit der äquimolekularen Menge von Phosphorpentachlorid zusammengerieben längere Zeit sich selbst überläßt oder das Gemisch 6 Stunden im Einschmelzrohr auf 140° erhitzt. Die erhaltene harzartige Masse wird zuerst mit kaltem Wasser, dann mit warmer Natronlauge behandelt und der Rückstand aus Äther oder Alkohol umkrystallisiert.

0.1217 g Sbst.: 0.2302 g AgCl.

$C_4H_4N_2Cl_2$. Ber. Cl 47.01. Gef. Cl 46.75.

Das 3-Methyl-4.5-dichlor-pyrazol bildet weiße, verfilzte Krystalle, schmilzt bei 128° und verhält sich gegen Lösungsmittel wie die Muttersubstanz, ist aber nicht mehr löslich in Säuren. Das entsprechende Bromid, 3-Methyl-4-brom-5-chlorpyrazol, $C_4H_5N_2ClBr$, bildet sich leicht durch Zusatz der entsprechenden Menge von Brom zu einer Eisessiglösung des 3-Methyl-5-chlorpyrazols und wird durch Wasser abgeschieden. Es krystallisiert aus Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 140° und ist leicht in organischen Lösungsmitteln und wäßrigen Alkalien, nicht in Wasser und verdünnten Säuren löslich.

0.1643 g Sbst.: 0.2776 g Halogensilber, das im Chlorstrom 0.0372 g an Gewicht verlor.

$C_4H_4N_2ClBr$. Ber. Cl 18.17, Br 40.92.
Gef. » 18.13, » 40.70.

Versetzt man eine Lösung des 3-Methyl-5-chlorpyrazols in Petroläther mit einem Überschuß von Brom, so entsteht das Perbromid, $C_4H_4N_2ClBr_3$, als gelblich rotes, körniges Pulver, das leicht Brom

verliert und durch Alkalien in das eben beschriebene 4-Monobrom-5-chlor-pyrazol übergeht. Es schmilzt bei 186°.

0.1111 g Sbst.: 0.2197 g Halogensilber, das im Chlorstrom 0.0415 g an Gewicht verlor.

Ber. Br 67.51. Gef. Br 64.14.

Das 3-Methyl-4-jod-5-chlor-pyrazol, $C_4H_4N_2ClJ$, wird erhalten, indem man in Eisessiglösung 10 Mol.-Gew. des 3-Methyl-5-chlorpyrazols mit 8 Mol.-Gew. Jod und 2 Mol.-Gew. Jodsäure zusammenbringt und das Ganze 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die Verbindung bildet, durch Wasser abgeschieden und aus Ligroin umkrystallisiert, seidenglänzende Nadeln und schmilzt bei 152°.

0.1223 g Sbst. gaben 0.1899 g Halogensilber, das im Chlorstrom 0.0460 g an Gewicht verlor.

$C_4H_4N_2ClJ$. Ber. Cl 14.63, J 52.37.
Gef. » 14.47, » 52.16.

Schüttelt man eine alkalische Lösung des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols mit Benzolsulfochlorid, so wird das Wasserstoffatom der Imidogruppe in 1-Stellung leicht ersetzt, indem sich das 1-Benzolsulfon-3-methyl-5-chlor-pyrazol, $N\begin{cases}N(SO_2.C_6H_5)\\C(CH_3).CH\end{cases}C.Cl$, als feste Masse ausscheidet, die aus Alkohol umkrystallisiert wird.

0.1674 g Sbst.: 15.7 ccm N (12°, 710 mm) — 0.2132 g Sbst.: 0.1520 g $BaSO_4$.

Ber. N 10.91, S 12.47.
Gef. » 11.19, » 12.33.

Die Verbindung bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 67° und löst sich leicht in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, nicht in Wasser und wäßrigen Alkalien. In mäßig konzentrieter Salzsäure löst sie sich ebenfalls, wird aber durch Wasser wieder abgeschieden. Versetzt man die Eisessiglösung mit Brom, so entsteht leicht die bei 117° schmelzende 4-Bromverbindung, die auch analysiert wurde.

Das Jodmethylat des 1.3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols, $CH_3N(J)\begin{cases}N(CH_3)\\C(CH_3).CH\end{cases}C.Cl$, erhält man durch 12-stündiges Erhitzen des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Jodmethyl und etwas Methylalkohol im Einschmelzrohr im Wasserbad. Es wird aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert.

0.2349 g Sbst.: 0.2034 g AgJ.

Ber. J 46.60. Gef. J 46.78.

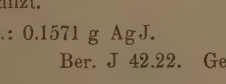
Das Jodmethylat bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 240°. Das entsprechende Brommethylat, $C_5H_7ClN_2$, CH_3Br, unter Anwendung von Brommethyl erhalten, schmilzt bei 276° (Ber. Br 35.47. Gef. Br 35.29), das Chlormethylat oder 1-Methylantipyrinchlorid, durch Kochen der Lösung des

Jodmethylates mit Chlorsilber dargestellt, krystallisiert mit 3 Mol. Wasser und schmilzt wasserhaltig bei 230°, wasserfrei bei 252°.

0.1212 g Sbst.: 0.0272 g Gewichtsverlust im Vakuumexsiccator. — 0.1028 g Sbst.: 0.1270 g AgCl.

Ber. H_2O 22.97, Cl 30.21.
Gef. » 22.49, » 30.54.

Das Platindoppelsalz dieser Verbindung, $(C_6H_{10}N_2Cl)_2PtCl_6 + H_2O$ (rotgelbe, kompakte Krystalle) schmilzt bei 243°, das Quecksilberdoppelsalz, $C_6H_{10}N_2Cl_2, HgCl_2$ (weiße Blättchen) bei 136°, das Pikrat, $C_6H_{10}N_2Cl.O.C_6H_2(NO_2)_3$ (hellgelbe Nadeln) bei 132°.

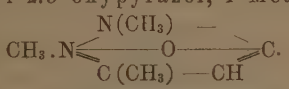
Mit Jodäthyl entsteht das Jodäthylat des 1-Äthyl-3-methyl-5-chlorpyrazols, 

C.Cl, das weiße Blättchen bildet und bei 186° schmilzt.

0.2016 g Sbst.: 0.1571 g AgJ.

Ber. J 42.22. Gef. J 42.11.

1.2.3-Trimethyl-2.5-oxypyrazol, 1-Methyl-antipyrin,



Durch Einwirkung von Silberoxyd auf eine wäßrige Lösung des Jod- oder Chlormethylates des 1.3-Dimethylchlorpyrazols läßt sich diese Verbindung nur mit sehr schlechter Ausbeute erhalten. Sie ist bereits früher von Knorr[1]) durch Methylierung des Methylpyrazolons und neuerdings von E. Hadank[2]) in gleicher Weise unter Anwendung des 1.3-Dimethylpyrazolons (durch Kondensation von Methylhydrazin mit Acetessigester gewonnen) erhalten. Da die Angaben des letzteren das Pyrin noch etwas näher charakterisierten, so seien sie hier mitgeteilt.

Zur Ausführung der Methylierung erhitzt man das 1.3-Dimethylpyrazolon etwa eine halbe Stunde mit einem Überschuß von Dimethylsulfat am Rückflußkühler zum Sieden, da die Methylierung beim Erhitzen auf dem Wasserbade immer nur unvollständig erfolgt. Das erhaltene Öl wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Alkali übersättigt und das Pyrin mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des letzteren hinterbleibt das Pyrin ölförmig, wird aber beim Stehen an der Luft fest und krystallinisch, indem es Wasser aufnimmt. Man reinigt es durch Destillation im luftverdünnten Raum, wobei sich

---

[1]) Diese Berichte **39**, 3267 [1906].

[2]) Untersuchungen über das 1.3-Dimethyl-5-pyrazolon und andere Kondensationspnodukte des Methylhydrazins. Inaug.-Diss. Rostock 1908.

zuerst das Krystallwasser abspaltet und dann das Antipyrin als Flüssigkeit übergeht, die an der Luft erstarrt. Es hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}N_2O + 3H_2O$.

0.1745 g Sbst.: 0.0525 g Gewichtsverlust im Vakuumexsiccator mit elektrischer Heizvorrichtung bei 60—70°. — 0.1466 g Sbst.: 0.2166 g CO_2, 0.1189 g H_2O.

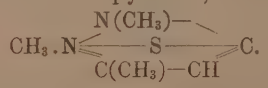
$C_6H_{10}N_2O + 3H_2O$. Ber. H_2O 30.00, C 40.00, H 8.88.
Gef. » 30.08, » 40.29, » 9.01.

0.1238 g wasserfreie Sbst.: 22.7 ccm N (16°, 766 mm).

Ber. N 22.22. Gef. N 22.03.

Das 1-Methyl-antipyrin bildet krystallwasserhaltig ein weißes, krystallinisches Pulver und schmilzt bei 40.5°, wasserfrei ein Öl, das bei 310° (307—309° Knorr) unter Atmosphärendruck siedet. Es ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Äther und in Ligroin nicht löslich. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rot, mit salpetriger Säure grün. Das Platindoppelsalz und das Pikrat sind bereits von Knorr beschrieben.

1.2.3-Trimethyl-2.5-thiopyrazol, 1-Methyl-thiopyrin,



Die Verbindung wird leicht nach der allgemeinen Darstellungsweise der Thiopyrine durch Zusatz von Natriumsulfhydrat oder Schwefelnatrium zu einer alkoholischen Lösung des Jod- oder Chlormethylates des 1.3-Dimethyl-5-chlorpyrazols, bis die Flüssigkeit bleibend eine gelbe Farbe angenommen hat, erhalten und durch Einleiten von Kohlensäure, Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Chloroform isoliert. Sie krystallisiert aus Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln mit $1^1/_2$ Mol. Wasser, das sie bei 100—105° leicht verliert, aber sehr leicht wieder aufnimmt.

0.7826 g Sbst.: 0.1236 g Gewichtsverlust bei 100—105°.

Ber. H_2O 15.97. Gef. H_2O 15.79.

0.0972 g wasserhaltige Sbst.: 0.1587 g $BaSO_4$. — 0.0864 g wasserfreie Sbst.: 14.8 ccm N (15°, 756 mm).

Ber. S 22.53, N 19.71.
Gef. » 22.41, » 19.97.

Das 1.2.3-Trimethyl-thiopyrazol schmilzt wasserfrei bei 147°, wasserhaltig bei 83° und ist sehr leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwer in Äther, nicht in Ligroin löslich. Mit schwefliger Säure färbt sich die wäßrige Lösung gelb, aber es entsteht keine Fällung.

Salzsaures Salz, $C_6H_{10}N_2S, HCl$. Große prismatische Krystalle, die an der Luft zerfließen.

0.1852 g Sbst.: 0.1472 g AgCl.

Ber. Cl 19.88. Gef. Cl 19.94.

Platindoppelsalz, $(C_6H_{10}N_2S)_2H_2PtCl_6$. Amorphes, rotbraunes Pulver, das sich gegen 320° ohne zu schmelzen zersetzt.

0.1769 g Sbst.: 0.0502 g Pt.

Ber. Pt 28.30. Gef. Pt 28.37.

Jodwasserstoffsaures Salz. Scheidet sich aus der salzsauren Lösung des Thiopyrins auf Zusatz von Jodkalium in feinen Nadeln aus und schmilzt bei 168°.

0.1620 g Sbst.: 0.1416 g AgJ.

Ber. J 47.00. Gef. J 47.16.

Unter Anwendung von 3-Methyl-5-chlor-4-brompyrazol wurde über das Jodmethylat auch das 1.2.3-Trimethyl-4-bromthiopyrazol erhalten, das aus Wasser in weißen Nadeln krystallisiert und bei 221° schmilzt.

0.1728 g Sbst.: 0.1474 g AgBr.

Ber. Br 36.19. Gef. Br 36.28.

Leitet man in eine wäßrige Lösung des 1.2.3-Trimethylthiopyrazols Chlorgas bis zur Sättigung ein, so färbt sie sich zuerst braun, dann gelb und wird zuletzt klar und fast farblos. Beim Eindampfen zur Sirupkonsistenz und Zusatz von Alkohol scheidet sich dann das Trioxyd, $C_6H_{10}N_2SO_3$, in kurzen, weißen Nadeln aus, die aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden.

0.1723 g Sbst.: 0.2091 g $BaSO_4$.

Ber. S 16.84. Gef. S 16.66.

Es schmilzt unter Zersetzung bei 227° und ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Dieselbe Verbindung wird auch durch Einwirkung des Jod- oder Chlormethylates des 1.3-Dimethyl-5-chlorpyrazols auf Natriumsulfit in wäßriger Lösung erhalten.

Jodmethyl vereinigt sich mit dem Thiopyrin schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Erwärmung.

Das Jodmethylat, $CH_3.N(J)\begin{matrix}-N(CH_3)-\\C(CH_3).CH\end{matrix}>C.S:CH_3$, bildet schwach gelbe, derbe Krystalle und schmilzt bei 199°.

0.2050 g Sbst.: 0.1703 g AgJ.

Ber. J 44.71. Gef. J 44.89.

Das vermittels Chlorsilber erhaltene Chlormethylat enthält 2 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 130°, das Platindoppelsalz krystallisiert in goldgelben Nadeln und schmilzt bei 225°.

0.1082 g Sbst.: 0.0268 g Pt.

Ber. Pt 24.70. Gef. Pt 24.71.

Durch Destillation des Jodmethylats oder des Thiopyrins erhält man leicht die Pseudoverbindung, das 1.3-Dimethyl-5-thiomethylpyrazol, $N<\begin{matrix}-N(CH_3)-\\ C.(CH_3).CH\end{matrix}>C.S.CH_3$, als farbloses Öl, von schwachem Geruch, das bei 243° siedet.

0.1539 g Sbst.: 0.2509 g $BaSO_4$.

Ber. S 22.53. Gef. S 22.38.

Das Platindoppelsalz krystallisiert aus Alkohol und Salzsäure in goldgelben Blättchen und schmilzt bei 264° (ber. Pt 27.59, gef. Pt 27.53). Wie alle Pseudopyrine bildet diese Verbindung in salzsaurer Lösung mit salpetrigsaurem Kalium eine grüne Nitrosoverbindung, $N<\begin{matrix}NCH_3\\ C(CH_3).C.NO\end{matrix}>C.SCH_3$, die sich sofort krystallinisch ausscheidet und aus heißem Alkohol in dunkelgrünen, seideglänzenden, zarten Nadeln krystallisiert.

0.1034 g Sbst.: 21.8 ccm N (17°, 768 mm).

Ber. N 24.56. Gef. N 24.73.

Durch Oxydation des Pseudopyrins mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung erhält man das Sulfon, $C_6H_{10}N_2SO_2$, das bei 121° schmilzt und weiße, glänzende Nadeln bildet.

0.1549 g Sbst.: 0.2048 g $BaSO_4$.

Ber. S 18.39. Gef. S 18.15.

1.2.3-Trimethyl-2.5-anilopyrazol, 1-Methyl-anilopyrin, $CH_3.N<\begin{matrix}-N(CH_3)-\\ -N(C_6H_5)-\\ C.(CH_3).CH\end{matrix}>C.$

Auch dieses Pyrin wird sehr leicht erhalten, indem man 1 Mol.-Gew. des Chlor- oder Jodmethylats des Dimethyl-5-chlorpyrazols mit 2 Mol.-Gew. reinem Anilin 2 Stunden lang auf 124° erhitzt. Das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst, die klare Lösung mit Natronlauge bis eben zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, wobei nur Anilin aufgenommen wird. Man versetzt die alkalische Flüssigkeit dann nochmals mit einem großen Überschuß von Natronlauge, wobei sich das Anilopyrin ausscheidet, das nun mit Äther aufgenommen wird. Es ist notwendig, hierbei möglichst rasch zu arbeiten, da das Anilopyrin an der Luft begierig Kohlensäure anzieht und dann als Carbonat von Äther nicht gelöst wird. Beim Verdunsten der getrockneten, ätherischen Lösung im Vakuumexsiccator erhält man es völlig rein in schönen Krystallen.

0.1379 g Sbst.: 0.3608 g CO_2, 0.0970 g H_2O.

Ber. C 71.64, H 7.46.
Gef. » 71.35, » 7.81.

Das 1.2.3-Trimethyl-anilo-pyrazol bildet derbe, geschichtete, entfernt dem Kochsalz ähnliche Krystalle, schmilzt bei 82° und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, schwer in heißem und fast nicht in kaltem Wasser. Die alkoholische Lösung reagiert stark alkalisch und zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an. Es unterscheidet sich dadurch von dem Anilopyrin, $CH_3.N\begin{matrix}-N(C_6H_5)-\\-N(C_6H_5)-C,\\C.(CH_3).CH\end{matrix}$, das zwar auch alkalisch reagiert, aber nur schwer ein Carbonat bildet.

Salzsaures Salz, $C_{12}H_{16}N_3Cl + 2H_2O$. Derbe, weiße Nadeln, die das Wasser bei 100° verlieren und bei 238° schmelzen.

0.2345 g Sbst.: 0.0315 g Gewichtsverlust bei 105° und 0.1191 g AgCl.

Ber. H_2O 13.16, Cl 12.79.
Gef. » 13.43, » 12.53.

Das Platindoppelsalz krystallisiert in feinen, goldgelben Nädelchen und schmilzt bei 207°.

Ber. Pt 24.20. Gef. Pt 24.05.

Das Chromat, $(C_{12}H_{15}N_3)_2H_2Cr_2O_7$, wurde durch Zusatz von Kaliumdichromat zu einer essigsauren Lösung des Pyrins als gelbes Pulver erhalten, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol feine, orangegelbe Blättchen gab, die bei 171° schmolzen.

0.2614 g Sbst.: 0.0639 g Cr_2O_3.

Ber. Cr 16.88. Gef. Cr 16.75.

Das Pikrat, $C_{12}H_{16}N_3, C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisiert in prächtigen, gelben Prismen von 2—3 cm Länge und schmilzt bei 129°.

0.1341 g Sbst.: 22.70 ccm N (16°, 760 mm).

Ber. N 19.53. Gef. N 19.73.

Das Carbonat, $C_{12}H_{15}N_3, H_2CO_3$, scheidet sich beim Einleiten von feuchter Kohlensäure in eine ätherische Lösung des Anilopyrazols als schneeweißes, körniges Pulver aus.

0.1325 g Sbst.: 0.2873 g CO_2, 0.0827 g H_2O.

Ber. C 59.31, H 6.84.
Gef. » 59.13, » 6.93.

Das Salz schmilzt unter Aufschäumen bei 102° und ist sehr leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Äther, Ligroin usw. löslich. Von verdünnten Säuren wird es unter lebhaftem Aufbrausen gelöst.

Jodalkyle vereinigen sich leicht mit dem Trimethylanilopyrazol, am besten, wenn die alkoholische Lösung der Komponenten kurze Zeit am Rückflußkühler gekocht wurde.

Das Jodmethylat, $CH_3.N(J)<\begin{matrix}-N(CH_3)-\\ C(CH_3).CH\end{matrix}>CN.(C_6H_5).CH_3$, bildet weiße, feine Nadeln und schmilzt bei 200° (ber. J 37.02, gef. J 37.17), das Jodpropylat, $C_{12}H_{15}N_3.C_3H_7J$, derbe Krystalle vom Schmp. 176°.

0.1560 g Sbst.: 0.0992 g AgJ.

Ber. J 34.23. Gef. J 34.35.

Destilliert man das Jodmethylat des Trimethylanilopyrazols unter vermindertem Druck, so geht die Pseudoverbindung, das Dimethyl-5-methylanilinopyrazol, $N<\begin{matrix}-N(CH_3)-\\ C(CH_3).CH\end{matrix}>C.N(C_6H_5).CH_3$, als farbloses, dickflüssiges Öl über, das unter 30 mm Druck bei 165° siedet.

0.1572 g Sbst.: 0.4117 g CO_2, 0.1081 g H_2O.

Ber. C 71.64, H 7.46.
Gef. » 71.42, » 7.64.

Es ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol löslich und reagiert nicht mehr alkalisch, löst sich aber leicht auf in verdünnten Säuren. Auch diese Verbindung bildet als Pseudopyrin leicht eine Nitrosoverbindung, $C_{12}H_{14}(NO)N_3$. Zur Darstellung versetzt man die salzsaure Lösung des Pseudopyrins sehr vorsichtig tropfenweise mit einer sehr verdünnten Kaliumnitritlösung, so lange als nach Zusatz eines Tropfens derselben eine rotbraune Fällung eintritt. Sowie das Rotbraun in Dunkelbraun übergeht, hört man mit dem Zusatz auf. Der rotbraune Niederschlag stellt das salzsaure Salz der Nitrosoverbindung dar, das durch vorsichtigen Zusatz von stark verdünnter Natronlauge zerlegt wird, so daß man nun die Nitrosoverbindung mit Äther ausschütteln kann. Läßt man diese ätherische Lösung, mit viel Petroläther versetzt, 24 Stunden stehen, so scheidet sich die Nitrosoverbindung in schönen Krystallen aus.

0.1178 g Sbst.: 24.7 ccm N (15°, 761 mm).

Ber. N 24.34. Gef. N 24.46.

Sie bildet tief dunkelgrüne, derbe, kantige Krystalle, schmilzt bei 135° und löst sich leicht in Äther, Chloroform, nicht in Wasser. In Salzsäure ist sie unter Salzbildung mit roter Farbe löslich.

Erhitzt man das salzsaure Salz des Trimethylanilopyrazols im luftverdünnten Raum unter 30 mm Druck, so spaltet sich Chlormethyl ab. und es destilliert das 1.3-Dimethyl-5-anilinopyrazol,

$$N<\begin{matrix}-N(CH_3)-\\ C.(CH_3).CH\end{matrix}>CNH.C_6H_5,$$

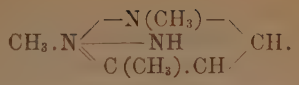
als allmählich erstarrendes Öl. Es wird aus Ligroin umkrystallisiert.

0.1251 g Sbst.: 0.3230 g CO_2, 0.0823 g H_2O.

Ber. C 70.58, H 6.95.
Gef. » 70.43, » 7.30.

Das 5-Anilopyrazol bildet weiße, feine Nadeln und schmilzt bei 95°. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, schwer in heißem, nicht in kaltem Wasser.

1.2.3-Trimethyl-2.5-imino-pyrazol, 1-Methylimino-pyrin,



Man erhält diese Verbindung am leichtesten in Form ihres salzsauren Salzes, indem man das Chlormethylat des Dimethyl-5-chlorpyrazols im Einschmelzrohr mit einem Überschuß von wäßrigem Ammoniak 6 Stunden auf 130° erhitzt, den Rohrinhalt mit Natronlauge zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Salzsäure löst und wiederum zur Trockne eindampft. Alkohol entzieht nun dem Rückstand das salzsaure Methyliminopyrin, das in weißen, feinen Nadeln krystallisiert und bei 258° schmilzt.

0.1144 g Sbst.: 0.1008 g AgCl.

Ber. Cl 21.98. Gef. Cl 21.76.

Das freie Methyliminopyrin kann man nur erhalten, indem man die wäßrige Lösung dieses Salzes mit Silberoxyd zerlegt und das Filtrat bei Luftabschluß verdunstet, da man sonst nur das Carbonat erhält. Die Darstellung wurde in einem besonderen Apparat ausgeführt, der die Zersetzung, Filtration und das Eindampfen ohne Zutritt von Luft gestattete[1]). Das 1-Methyliminopyrin bildet ein gelbliches Öl, das nicht erstarrt und sich in Wasser leicht, schwer in Äther und in Benzol löst und an der Luft sehr schnell Kohlensäure anzieht.

Das Platindoppelsalz, $(C_6H_{11}N_3, HCl)_2PtCl_4$, krystallisiert aus salzsäurehaltigem Alkohol in gelben, kurzen Nädelchen und schmilzt bei 210°.

0.1341 g Sbst.: 0.0398 g Pt.

Ber. Pt 29.75. Gef. Pt 29.60.

Das Goldsalz, $(C_6H_{11}N_3, HCl)AuCl_3$, bildet feine, durchscheinende, goldgelbe Blättchen und schmilzt bei 184°.

0.1436 g Sbst.: 0.0603 g Au.

Ber. Au 42.24. Gef. Au 41.99.

---

[1]) Beschrieben in der Inaug.-Diss. des Hrn. Lachwitz: Über die Pyrine des 1.3-Dimethylpyrazolons. Rostock 1908.

330. A. Michaelis und Omar Schmidt: Über 1-Säurederivate des 3-Methyl- und 3-Phenyl-5-chlorpyrazols.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 21. Juni 1910.)

Während Säurederivate der Pyrazole, welche den Säurerest an Kohlenstoff gebunden enthalten, in großer Zahl bekannt sind, kennt man nur wenige, bei denen dieser Rest an das 1-Stickstoffatom gebunden ist, wie z. B. den 4-Brompyrazol-1-carbonsäureäthylester[1] $N<\begin{matrix}N(COOC_2H_5)\\CH\end{matrix}\quad\begin{matrix}\\CBr\end{matrix}>CH$ oder die 3-Methyl-5-pyrazolon-1-dimethylessigsäure[2] $N<\begin{matrix}N(C(CH_3)_2.COOH)\\C(CH_3)\end{matrix}\quad\begin{matrix}\\CH_2\end{matrix}>CO$.

Wir haben daher einige Vertreter dieser Säurederivate unter Anwendung des in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen 3-Methyl-5-chlorpyrazols und der entsprechenden 3-Phenylverbindung dargestellt und untersucht. Diese Chlorpyrazole eigneten sich hierzu besonders gut, da in ihnen nur das Wasserstoffatom in 1-Stellung durch Metall ersetzbar ist, während bei den Pyrazolonen auch in 4-Stellung Metall eintreten kann.

3-Methyl-5-chlor-pyrazol-1-propionsäure,

$$N<\begin{matrix}N(CH_2.CH_2.COOH)\\C.(CH_3).CH\end{matrix}>C.Cl.$$

Man erhält diese Verbindung, indem man 1 Mol.-Gew. des 3-Methyl-5-chlorpyrazols (5 g) in alkoholischem Natriumäthylat löst, das man durch Lösen der berechneten Menge von Natrium (1 g) in absolutem Alkohol (50 ccm) erhalten hat, unter Umschütteln allmählich 1 Mol.-Gew. (9.8 g) β-jodpropionsaures Äthyl hinzufügt und das Ganze am Rückflußkühler auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt, wobei man zweckmäßig von Zeit zu Zeit noch etwas jodpropionsaures Äthyl hinzufügt. Wird die Reaktion der Flüssigkeit hierbei sauer, so setzt man noch etwas alkoholisches Natriumäthylat hinzu. Nach dem Erkalten filtriert man von dem abgeschiedenen Jodnatrium ab, verdunstet das Filtrat zur Trockne und löst den Rückstand in Ammoniak, wobei nur unverändert gebliebenes Chlorpyrazol zurückbleibt. Aus der alkalischen Flüssigkeit fällt die Chlorpyrazolpropionsäure auf Zusatz von verdünnter Salzsäure aus und wird durch Ausschütteln mit Äther und Umkrystallisieren aus Benzol rein erhalten.

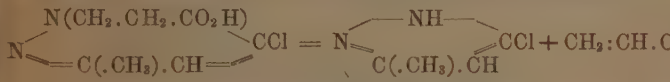
[1]) Heuberisser, Inaug.-Dissert., Jena 1895.
[2]) J. Thiele und K. Heuser, Ann. d. Chem. **290**, 20.

0.1321 g Sbst.: 0.2146 g CO_2, 0.0609 g H_2O. — 0.1463 g Sbst.: 18.8 ccm N (14°, 751 mm) — 0.3584 g Sbst.: 0.2701 g AgCl.

Ber. C 44.56, H 4.70, N 14.85, Cl 18.80.
Gef. » 44.29, » 5.09, » 14.90, » 18.64.

Die Säure bildet schöne, derbe Krystalle, schmilzt bei 94° und löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, fast nicht in Petroläther und Ligroin. Sie vereinigt sich mit Basen zu wohlcharakterisierten Salzen und mit Jodalkylen bei 100° im Einschmelzrohr zu Jodalkylaten, die jedoch beim Behandeln mit Silberoxyd keine Pyrine ergaben.

Erhitzt man die Säure über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie sich glatt in 3-Methyl-5-chlorpyrazol und Acrylsäure,



Die Acrylsäure wurde durch die Überführung in das Dibromid nachgewiesen, das bei 64° schmolz.

Ammoniumsalz, $C_6H_8N_2Cl.COONH_4$, krystallisiert aus alkoholischer Lösung in schönen weißen Prismen, die 1 Mol.-Gew. Alkohol enthalten, das nicht ohne Verlust an Ammoniak abgegeben wird.

0.1010 g Sbst.: 0.1589 g CO_2, 0.0601 g H_2O. — 0.1317 g Sbst.: 18.4 ccm N (19°, 741 mm).

$C_7H_{12}N_3O_2Cl + C_2H_5OH$. Ber. C 42.9, H 7.10, N 16.70.
Gef. » 42.9, » 6.60, » 16.57.

Natriumsalz, $C_6H_8N_2ClCO.ONa$, unter Anwendung von 1 Mol.-Gew. der Säure und ½ Mol.-Gew. trockner Soda erhalten, krystallisiert aus Wasser in kleinen Nadeln.

0.2193 g Sbst.: 0.0726 g Na_2SO_4.

$C_7H_8N_2ClO_2Na$. Ber. Na 10.9. Gef. Na 10.7.

Bariumsalz, $(C_6H_8N_2Cl.CO.O)_2Ba + 3\,H_2O$, wird durch Auflösen der Säure in Barytwasser und Entfernen des überschüssigen Bariumhydroxydes durch Kohlensäure erhalten. Es krystallisiert aus Wasser in weißen Blättchen und löst sich auch in Alkohol.

0.4436 g Sbst.: 0.0399 g Gewichtsverlust.

Ber. H_2O 9.5. Gef. H_2O 8.99.

0.3940 g wasserfreie Sbst.: 0.1751 g $BaSO_4$.

Ber. Ba 26.7. Gef. Ba 26.14.

Silbersalz, $C_6H_8N_2Cl.CO.O.Ag$, fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat als weißer, käsiger Niederschlag.

0.2120 g Sbst.: 0.1029 g AgCl.

Ber. Ag 36.54. Gef. Ag 36.5.

Äthylester, $C_6H_8N_2Cl.CO.OC_2H_5$, wurde durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure, Verdunsten des Lösungsmittels und Ausfällen mit Wasser erhalten. Er bildet ein hellgelbes Öl.

0.1437 g Sbst.: 16.8 ccm N (23°, 767 mm).

Ber. N 12.93. Gef. N 13.30.

Das Jodmethylat der Säure, $CH_3.N.J<\begin{matrix}N(CH_2.CH_2.COOH)\\C(CH_3)-CH\end{matrix}>CCl$, durch Erhitzen derselben mit Jodmethyl im Einschmelzrohr auf 100° erhalten, bildet weiße Prismen und schmilzt bei 142°.

0.1925 g Sbst.: 0.1356 g AgJ.

Ber. J 38.42. Gef. J 38.20.

Auch das Jodmethylat des Esters ließ sich in gleicher Weise erhalten und schmolz bei 136° (ber. J 35.42, gef. J 36.07). Beide Verbindungen lieferten, wie schon gesagt, keine Pyrine.

3-Methyl-4-brom-5-chlor-pyrazol-1-propionsäure.

$$N<\begin{matrix}N(CH_2.CH_2.COOH)\\C(CH_3)-CBr\end{matrix}>CCl.$$

Versetzt man die Eisessiglösung der Säure mit der berechneten Menge von Brom, so verschwindet die Farbe des letzteren, indem das Wasserstoffatom in 4-Stellung durch Brom ersetzt wird. Die Verbindung wird durch Eingießen der Lösung in Wasser, Ausschütteln mit Äther und Umkrystallisieren aus Benzol isoliert.

0.2131 g Sbst.: 0.2618 g Halogensilber.

Ber. Br + Cl 43.1. Gef. Br + Cl 42.79.

Die Säure bildet derbe, weiße Krystalle und schmilzt bei 113°.

3-Methyl-5-chlor-pyrazol-1-essigsäure,

$$N<\begin{matrix}N(CH_2.COOH)\\C(CH_3)-CH\end{matrix}>CCl.$$

Die Verbindung wird ganz wie die 5-Chlorpyrazolpropionsäure unter Anwendung von 5 g 3-Methyl-5-chlorpyrazol und 5.5 g monochloressigsaurem Äthyl erhalten und aus Wasser umkrystallisiert.

0.1716 g Sbst.: 0.2577 g CO_2, 0.0730 g H_2O. — 0.1714 g Sbst.: 24 ccm N (24°, 768 mm). — 0.3977 g Sbst.: 0.3247 g AgCl.

Ber. C 41.20, H 4.01, N 16.04, Cl 20.30.
Gef. » 40.95, » 4.70, » 15.87, » 20.19.

Die Säure krystallisiert in weißen Nadeln, schmilzt bei 199° und siedet bei höherer Temperatur unzersetzt. Sie ist ziemlich leicht in Wasser und in Alkohol, etwas schwerer in Äther löslich.

Das Ammoniumsalz, $C_5H_6N_2Cl.COONH_4$, krystallisiert mit einem Molekül Alkohol, das es aber bei längerem Liegen an der Luft verliert (ber. ohne Alkohol C 37.59, H 5.2, N 21.9; gef. C 37.4, H 5.3, N 21.3), das

Natriumsalz mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O, das Bariumsalz mit $5\,H_2O$. Das Silbersalz ist wasserfrei. Der Äthylester, $C_6H_5N_2Cl.COOC_2H_5$, ist wie der Ester der entsprechenden Propionsäure ein hellgelbes Öl.

0.1285 g Sbst.: 16.6 ccm N (24°, 763 mm).

Ber. N 13.82. Gef. N 14.01.

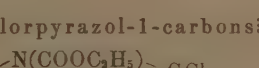
Das Jodmethylat, $C_6H_7N_2O_2Cl, CH_3J$, schmilzt bei 156° (ber. J 40.12, gef. J 39.72). Es gab durch Einwirkung von Silberoxyd eine halogenfreie, ölige Verbindung, die die Reaktionen des Antipyrins zeigte, aber nicht in analysenreinem Zustand erhalten werden konnte. Das Jodmethylat des Esters schmilzt bei 130°.

Versetzt man die Eisessiglösung der Methylchlorpyrazolessigsäure mit Brom, so tritt dasselbe auch hier in 4-Stellung. Die durch Wasser abgeschiedene 3-Methyl-4-brom-5-chlor-pyrazol-essigsäure krystallisiert aus Benzol in perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 197°.

0.2668 g Sbst.: 0.3485 g Halogensilber.

Ber. Br + Cl 45.56. Gef. Br + Cl 45.35.

3-Methyl-5-chlorpyrazol-1-carbonsäureester,



Die 3-Methyl-5-chlorpyrazolcarbonsäure läßt sich nur in Form von Salzen oder Estern erhalten, indem sie. aus diesen abgeschieden, sofort in das 3-Methyl-5-chlorpyrazol und Kohlensäure zerfällt. Zur Darstellung des Äthylesters werden 5 g des 3-Methylchlorpyrazols in 50 ccm Benzol gelöst, die berechnete Menge Natrium (0.98 g) unter Erwärmen auf dem Wasserbade hinzugefügt, wobei sich das Natriumsalz des Chlorpyrazols bildet. und das Ganze mit 4.6 g chlorkohlensaurem Äthyl versetzt. Man erhitzt dann zwei Stunden am Rückflußkühler, filtriert und destilliert das Benzol ab. Der als Öl hinterbleibende Ester wird zunächst mit Wasser geschüttelt, um unverändertes chlorkohlensaures Äthyl zu zerstören, getrocknet und im luftverdünnten Raum destilliert.

0.3307 g Sbst.: 0.5390 g CO_2, 0.1487 g H_2O.

Ber. C 44.56, H 4.77.
Gef. » 44.46, » 4.99.

Der Ester bildet ein farbloses Öl, siedet bei 127° unter 18 mm Druck und wird durch wäßriges Alkali leicht verseift. Versetzt man eine solche Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich unter Entwicklung von Kohlensäure nur 3-Methyl-5-chlorpyrazol aus, indem die freie Säure, wie oben angegeben, zerfällt.

3-Phenyl-5-chlor-pyrazol-1-essigsäure,

$$N \begin{matrix} \diagup N(CH_2.COOH) \\ \diagdown C(C_6H_5) - CH \end{matrix} \diagdown C\,Cl.$$

Man erhält diese Verbindung ganz entsprechend der 3-Methyl-5-chlorpyrazolessigsäure unter Anwendung von 5 g 3-Phenyl-5-chlorpyrazol (das nach der Methode von Michaelis und Raßmann[1]) dargestellt war) und 4 g Chloressigester. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure wurde ein brauner, öliger, nach Fettsäuren riechender Körper erhalten, der erst nach einigen Tagen fest wurde. Die noch weiche Masse wurde auf Ton abgepreßt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert.

0.2949 g Sbst.: 0.1747 g AgCl.

Ber. Cl 15.05. Gef. Cl 14.64.

Die 3-Phenyl-5-chlorpyrazolessigsäure bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 166° und ist in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_8N_2ClCOONa + 4^1/_2 H_2O$, krystallisiert in perlmutterglänzenden Blättchen.

0.2896 g Sbst.: 0.0718 g Gewichtsverlust bei 100°.

Ber. H_2O 23.9. Gef. H_2O 24.7.

0.2156 g wasserfreie Sbst.: 0.0555 g Na_2SO_4.

Ber. Na 8.8. Gef. Na 8.3.

Das Bariumsalz hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_8N_2ClCO.O)_2Ba + 7H_2O$ und bildet weiße Prismen.

0.3445 g Sbst.: 0.0579 g Gewichtsverlust, 0.1083 g $BaSO_4$.

Ber. H_2O 17.1, Ba 18.66.

Gef. » 16.8, » 18.46.

Auch bei dieser Säure ist das Wasserstoffatom in 4-Stellung leicht durch Brom ersetzbar. Die so entstehende Verbindung

$$C_{10}H_7N_2ClBrCOOH$$

bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 169°.

0.2913 g Sbst.: 0.3008 Halogensilber.

Ber. Br + Cl 36.6. Gef. Br + Cl 35.99.

---

[1]) Ann. d. Chem. **352**, 159.

331. M. Scholtz: Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald, pharmaz. Abteilung.]

(Eingegangen am 28. Juni 1910.)

Das Auftreten zweier Stereoisomeren bei der Bildung eines asymmetrischen fünfwertigen Stickstoffatoms durch Anlagerung eines Halogenalkyls an eine optisch-aktive tertiäre Base ist bisher nur in einigen Fällen beobachtet worden. Ich habe früher gezeigt, daß solche Stereoisomere auftreten, wenn die Anlagerung des Halogenalkyls an ein optisch-aktives α-substituiertes Piperidin stattfindet, wobei aber die Größe des α-Substituenten im Piperidinring nicht ohne Einfluß ist[1]). Während die alkylierten Coniine und Conhydrine in allen untersuchten Fällen zu je zwei durch Löslichkeit, Schmelzpunkt und optisches Verhalten verschiedenen Verbindungen führen, bleibt die Isomerie bei der Addition von Benzyljodid an *d*,*N*-Äthyl-α-pipecolin aus, während sie bei der Vereinigung von Halogenalkylen sowohl mit dem rechtsdrehenden, als mit dem linksdrehenden α-Methyl-α'-phenylpiperidin wiederum eintritt. Es machen sich hierbei vermutlich sterische Einflüsse geltend, große Atomgruppen als α-Substituenten im Piperidinring bedingen eine genügende Asymmetrie der Molekel, um das Auftreten von Stereoisomeren der bezeichneten Art herbeizuführen, während der Einfluß des Methyls hierzu nicht ausreicht. Während die Untersuchung einer großen Zahl von Halogenalkylaten der natürlich vorkommenden optisch-aktiven Alkaloide ergab, daß sich bei ihnen keine Andeutungen ähnlicher Isomerien finden[2]), ist ganz neuerdings das Auftreten derselben Stereoisomeren von A. Voß und J. Gadamer bei den Jodalkylaten des *d*- und *l*-Canadins (oder Hydro-berberins) beobachtet worden[3]). Diese Autoren machen darauf aufmerksam, daß die Konstitution des Canadins mit den vorher erwähnten Verbindungen darin übereinstimmt, daß das asymmetrische Kohlenstoffatom sich in ringförmiger Bindung befindet und in der Nachbarstellung zum asymmetrischen Stickstoff steht. Auch den bei den Coniniumjodiden und Conhydriniumjodiden beobachteten Übergang des niedriger schmelzenden

---

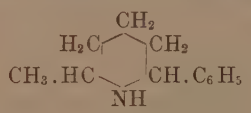
[1]) Diese Berichte **37**, 3627 [1904]; **38**, 595 und 1289 [1905]; **41**, 2005 [1908]; ferner M. Scholtz und E. Wassermann, diese Berichte **40**, 685 [1907].

[2]) M. Scholtz und K. Bode, Arch. d. Pharm. **242**, 568 [1904].

[3]) Arch. d. Pharm. **1910**, 43. Hier findet sich auch die Angabe der Literatur über die Hydroberberinjodalkylate. In den früheren Arbeiten sind diese Isomeren schon angedeutet.

Stereoisomeren in das höher schmelzende beim Erhitzen über den Schmelzpunkt konnten Voß und Gadamer bei den Canadinderivaten feststellen.

In allen diesen Fällen handelt es sich um die Kombination einer optisch-aktiven mit einer inaktiven Verbindung, wobei ein neues asymmetrisches System, eben das des fünfwertigen Stickstoffatoms entsteht. Aus theoretischen Gründen läßt sich aber erwarten, daß auch dann zwei, natürlich inaktive, Verbindungen entstehen werden, wenn man von einer inaktiven Base mit asymmetrischem Kohlenstoffatom ausgeht und sie mit einem ebenfalls inaktiven Halogenalkyl vereinigt, wenn hierbei das Stickstoffatom zu einem asymmetrischen wird. Um diesen Fall zu prüfen, ging ich wiederum von dem schon früher benutzten α-Methyl-α'-phenyl-piperidin aus. Diese Verbindung besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und existiert daher in zwei optisch-inaktiven Stereoisomeren, deren Trennung ich früher gemeinsam mit Helmut Müller beschrieben habe[1]).

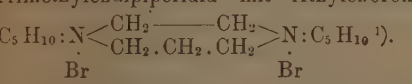


Die beiden Stereoisomeren wurden damals als α-Methyl-α'-phenylpiperidin und Iso-α-methyl-α'-phenyl-piperidin unterschieden. Von ihnen ist die erste in besserer Ausbeute in reinem Zustande zu erhalten, sie wurde daher dieser Untersuchung zugrunde gelegt. Die früheren Versuche mit optisch-aktiven Basen waren mit *N*-Äthylmethylphenylpiperidin ausgeführt worden, jetzt versuchte ich die *N*-Propylverbindung zu verwenden, erhielt aber durch dessen Kombination mit Benzyljodid ein öliges Produkt, aus dem sich nur in geringer Menge ein festes Jodid abschied, die Hauptmenge blieb ölig, so daß es sich zur Trennung in Isomere nicht eignete. Ebenso verhielt sich das aus dem Jodid durch Silberchlorid gewonnene Chlorid. Ich benutzte daher das inaktive *N*-Äthylmethyl-phenyl-piperidin, das früher in den aktiven Formen verwandt worden war, und kombinierte es mit Allyljodid. Aus dem Reaktionsprodukt ließen sich zwei quartäre Ammoniumjodide isolieren, von denen das eine fest, das andere ölig war, doch gaben sie nach der Überführung in die Chloride gut krystallisierende, und zwar verschiedene Platinsalze.

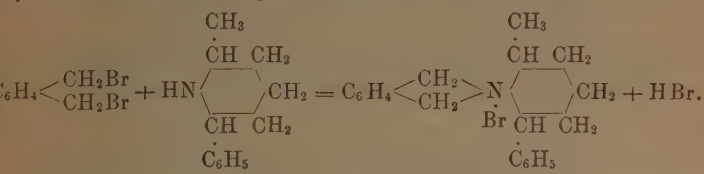
Wenn die Entstehung dieser beiden Verbindungen von neuem die weitgehende Analogie der sterischen Verhältnisse des asymmetrischen fünfwertigen Stickstoffs mit denen des Kohlenstoffs zeigt, so

[1]) Diese Berichte **33**, 2842 [1900].

gab ein anderer Versuch ein überraschendes Ergebnis. Bei allen bisher bekannten Verbindungen, deren Stereoisomerie auf das fünfwertige Stickstoffatom zurückzuführen ist, handelt es sich um Stickstoffverbindungen, bei denen alle fünf Valenzen verschiedenartig gesättigt sind. Der Analogie mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom könnte vielleicht schon durch das System Na_2bcd entsprochen werden, die bisher bekannten Tatsachen widersprechen dem aber. Ein einziger Fall ist bekannt, der eine Ausnahme von der allgemeinen Regel macht, das ist die von Aschan durch Vereinigung von Äthylendipiperidid mit Trimethylenbromid und andererseits durch Vereinigung von Trimethylendipiperidid mit Äthylenbromid dargestellte Verbindung



$C_5H_{10}:N<\begin{matrix}CH_2\\CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}>N:C_5H_{10}$ [1]). Hier handelt es sich um zwei Verbindungen, die auf verschiedenen Wegen erhalten werden und deren Stereoisomerie sich mit der der Traubensäure und Mesoweinsäure vergleichen läßt. Ich habe nun früher gezeigt, daß das *o*-Xylylenbromid mit sekundären Basen unter Bildung von Ammoniumbromiden reagiert [2]), jetzt kombinierte ich es mit dem, selbstverständlich von der Isoverbindung sorgfältig getrennten, α-Methyl-α'-phenylpiperidin, wobei die folgende Reaktion zu erwarten war:



$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}+HN\left(\begin{matrix}CH_3\\CH\ CH_2\\CH\ CH_2\\C_6H_5\end{matrix}\right)CH_2=C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N\left(\begin{matrix}CH_3\\CH\ CH_2\\CH\ CH_2\\C_6H_5\end{matrix}\right)CH_2+HBr.$$

Die Verbindung entspricht dem System Na_2bcd, doch ist eine Analogie mit der Aschanschen Verbindung nicht vorhanden, da sie nur ein Stickstoffatom enthält. Tatsächlich liefert aber das *o*-Xylylenbromid mit Methylphenylpiperidin zwei isomere Verbindungen, die sich durch Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheiden, und auch bei ihrer Überführung in andere Salze bleibt die Isomerie erhalten. Das Stickstoffatom gehört in diesen Verbindungen zwei Ringsystemen an, und ferner sind beide dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoffatome des Piperidinrings asymmetrisch, eine Konstellation, die sich schon bei den Coniniumjodiden und verwandten Verbindungen der Bildung stereoisomerer Formen als günstig erwiesen hat. Ferner kommt auch die reaktionserschwerende Wirkung der beiden zum Stickstoff orthoständigen Substituenten des Piperidinringes in Betracht. Alle

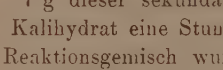
[1]) Ztschr. f. physikal. Chem. **46**, 302 [1903].

[2]) Diese Berichte **31**, 414, 1700, 1707 [1898].

diese Umstände müssen das Auftreten stabiler stereoisomerer Formen, wenn solche überhaupt möglich sind, begünstigen, und es wird zu untersuchen sein, ob sich die Stereoisomerie in ähnlichen Fällen wiederfindet.

Experimentelles.

N-Normalpropyl-α-methyl-α'-phenyl-piperidin,



Die Darstellung des α-Methyl-α'-phenyl-piperidins und seine Trennung von der gleichzeitig entstehenden Isoverbindung ist früher beschrieben worden[1]). 7 g dieser sekundären Base wurden mit 7 g *n*-Propyljodid und 4 g Kalihydrat eine Stunde in mäßigem Sieden erhalten, und aus dem Reaktionsgemisch wurde die tertiäre Base isoliert. Sie siedet bei 264—265° (korr.), ist wasserhell, von deutlich basischem Geruch. $D_4^{20} = 0.9101$.

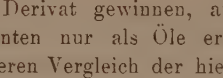
$C_{15}H_{23}N$. Ber. N 6.4. Gef. N 6.3.

Wird die Base mit der molekularen Menge Benzyljodid gemischt, so tritt bald Trübung und Abscheidung eines Öls ein, in das sich schließlich beinahe die ganze Menge des Gemisches umwandelt. In heißem Wasser löst sich das Öl, fällt aber wieder ölig aus. Die zuerst ausfallenden Bestandteile erstarren allmählich und geben schließlich, aus Alkohol durch Äther gefällt, farblose Krystalle vom Schmp. 105°. Sie stellen das Benzyl-*n*-propyl-[α-methyl-α'-phenyl]-piperidiniumjodid dar.

$C_{15}H_{23}NC_7H_7J$, Ber. N 3.2. Gef. N 3.4.

Aus dem ölig gebliebenen Anteil der tertiären Base ließ sich kein krystallinisches Derivat gewinnen, auch das Chlorid und die Metalldoppelsalze konnten nur als Öle erhalten werden, es wurde daher von einem weiteren Vergleich der hier vermutlich vorliegenden stereoisomeren Ammoniumverbindungen abgesehen.

Stereoisomere *N*-Äthyl-*N*-allyl-[α-methyl-α'-phenyl-piperidinium]-jodide.



Das *N*-Äthyl-α'-methyl-α-phenylpiperidin ist bisher nur in seinen beiden optisch-aktiven Formen bekannt gewesen, da es früher durch Äthylierung von *d*- und *l*-α-Methyl-α'-phenyl-piperidin gewonnen

[1]) M. Scholtz, diese Berichte **28**, 1723 [1895] und M. Scholtz und Helmut Müller, diese Berichte **33**, 2842 [1900].

worden war[1]). Die inaktive Base, durch Äthylierung des racemischen α-Methyl-α'-phenyl-piperidins dargestellt, zeigt denselben Siedepunkt wie die aktiven Verbindungen (258°), für das spez. Gewicht ergab sich $D_4^{20} = 0.9520$.

6.5 g der tertiären Base wurden mit 5.5 g Allyljodid gemischt, wobei sofortige Trübung und allmähliche Krystallabscheidung eintrat, indessen blieb die Hauptmenge ölig. Die vom Öl getrennten Krystalle geben, aus Wasser umkrystallisiert, farblose Prismen vom Schmp. 198°.

$C_{17}H_{26}NJ$. Ber. N 3.8. Gef. N 3.9.

Der ölige Bestandteil des Reaktionsprodukts ließ sich zwar auch aus Wasser umlösen, wurde aber, ebenso wie bei der Fällung aus Alkohol oder Chloroform durch Äther, stets wieder als Öl erhalten. Es soll, wie in früheren Fällen, das niedriger schmelzende Jodid, also hier das ölige, als α-Verbindung, das höher schmelzende als β-Verbindung bezeichnet werden. Beide Jodide wurden durch Schütteln mit Chlorsilber in die Chloride verwandelt, die beim Eindampfen krystallinisch, aber sehr hygroskopisch zurückbleiben. Hingegen geben beide Verbindungen gut krystallisierende Platinsalze von charakteristischer Verschiedenheit. Das Platinsalz der α-Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich und krystallisiert in orangeroten Nadeln, die bei 211° unter Zersetzung schmelzen.

$(C_{17}H_{26}N)_2PtCl_6$. Ber. Pt 21.7. Gef. Pt 21.7.

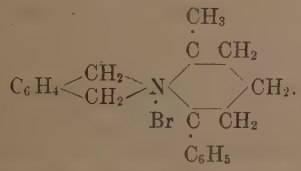
Das Platinsalz der β-Verbindung ist auch in heißem Wasser schwer löslich, es bildet ebenfalls orangerote Nadeln und schmilzt bei 223°.

$(C_{17}H_{26}N)_2PtCl_6$. Ber. Pt 21.7. Gef. Pt 21.6.

Das Gemisch beider Platinsalze beginnt schon bei 180° zu sintern und ist bei 195° geschmolzen. Auch die Goldsalze sind verschieden. Die α-Verbindung gibt ein öliges Goldsalz, das allmählich harzartig erstarrt, sich aber beim Umkrystallisieren stets wieder ölig abscheidet, das Goldsalz der β-Verbindung krystallisiert aus Wasser in goldgelben Nadeln vom Schmp. 136°.

$C_{17}H_{26}NAuCl_4$. Ber. Au 33.8. Gef. 33.9.

Stereoisomere *o*-Xylylen-[α-methyl-α'-phenyl-piperidinium]-bromide.



13 g *o*-Xylylenbromid, 9 g α-Methyl-α'-phenyl-piperidin und 3 g Kalihydrat wurden in alkoholischer Lösung zwei Stunden auf dem

[1]) M. Scholtz und E. Wassermann, diese Berichte 40, 685 [1907].

Wasserbad erwärmt, das Reaktionsprodukt wurde durch Eindampfen von Alkohol befreit, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Ätzkali gesättigt. Das Ammoniumbromid scheidet sich als Öl ab, das in Chloroform aufgenommen wurde. Wird die Chloroformlösung bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt, so scheiden sich sehr allmählich farblose Krystalle aus, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Man erhält bei wiederholtem Umkrystallisieren aus sehr wenig Wasser rhombische Prismen vom Schmp. 226°. Noch leichter als in Wasser ist die Verbindung in Alkohol löslich, aber unlöslich in Äther.

Versetzt man die Chloroformlösung, aus der diese Krystalle gewonnen wurden, von neuem mit Äther, so scheidet sich noch eine geringe Menge derselben Verbindung ab, die Hauptmenge fällt jedoch als Öl. Dieses ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten der heißen Lösung stets zuerst wieder ölig aus, erstarrt aber beim Reiben mit dem Glasstab. Auch beim Fällen der alkoholischen Lösung durch Äther wird es zuerst als Öl abgeschieden und zeigt, wenn es ruhig aufbewahrt wird, nur geringe Neigung zum Erstarren, kann aber durch Reiben stets schnell zur Krystallisation gebracht werden. Nach wiederholtem Umkrystallisieren zeigt es den Schmp. 228°, er ist also von dem der anderen Verbindung nur um 2° verschieden, und zwar ist der Schmelzpunkt der schwieriger erstarrenden Verbindung der höhere. Auch hier soll die niedriger schmelzende Verbindung (226°) als α-Verbindung, die andere (228°) als β-Verbindung bezeichnet werden. Das Gemisch der beiden Bromide schmilzt unscharf zwischen 215° und 220°. Da die α-Verbindung sowohl aus Wasser, als auch aus Alkohol und aus Chloroform sofort in krystallisiertem Zustand, die β-Verbindung aber stets zunächst als Öl ausfällt, so ist dieser Unterschied in der Abscheidung der beiden Bromide ganz charakteristisch.

α-Verbindung.	$C_{20}H_{24}NBr$.	Ber. N 3.9,	Br 22.3.
		Gef. » 4.2,	» 22.1.
β-Verbindung.	$C_{20}H_{24}NBr$.	Ber. » 3.9,	» 22.3.
		Gef. » 4.0,	» 22.2.

Die Chloride, durch Behandlung der beiden Bromide mit Chlorsilber gewonnen, geben sehr schwer lösliche Platinsalze, die sich nur aus sehr viel Wasser umkrystallisieren lassen. Das Platinsalz der α-Verbindung scheidet sich hierbei in sternförmig zusammenstehenden Nadeln aus, die bei 238° schmelzen, das der β-Verbindung bildet rhombische Prismen vom Schmp. 259°. Beide beginnen wenige Grade unterhalb des Schmelzpunkts sich zu bräunen und schmelzen dann plötzlich unter Zersetzung. Die Goldsalze beider Verbindungen fallen ölig aus.

332. Georg Lockemann: Über den Nachweis kleiner Cyan-Mengen in Gemischen.

(Eingegangen am 1. Juli 1910.)

Die in Heft 8 dieser Berichte (S. 1430) erschienene Abhandlung von E. Berl und Max Delpy: »Über die quantitative colorimetrische Bestimmung kleiner Blausäure-Mengen« veranlaßt mich, kurz eine Methode zu beschreiben, die ich vor mehreren Jahren im Leipziger Universitäts-Laboratorium für angewandte Chemie (Direktor: Geh. Rat Prof. Dr. E. Beckmann) ausprobiert habe und die sich in der Laboratoriumspraxis seitdem bewährt hat.

Wenn es sich um die Untersuchung von Stoffgemischen handelt, deren einzelne Bestandteile durch ihre Eigenschaften (z. B. Farbe) die übliche Anstellung der Berlinerblau-Reaktion in der Lösung unmöglich machen, so läßt sich die Prüfung auf Cyanide (in der gewöhnlichen Analyse als Vorprobe) sehr bequem auf folgende Weise ausführen.

a) Berlinerblau-Probe.

Die Substanz (fest oder flüssig) wird in einem Reagensrohr mit verdünnter Schwefelsäure gemischt. Sind Carbonate zugegen, so setzt man zunächst vorsichtig soviel Säure hinzu, bis alle Kohlensäure entwichen ist, und dann noch einige ccm Überschuß. Ein Stück Fließpapier von etwa qdcm-Größe faltet man zu einem etwa $2^1/_2$ cm breiten Streifen zusammen. Man tränkt die Mitte dieses Streifens auf der einen Seite mit einigen Tropfen Natron- oder Kalilauge, legt diese Stelle auf die Öffnung des Reagensrohres und biegt die beiden Streifenenden nach unten um, so daß die Öffnung durch das Papier verschlossen ist. Wird nun das Reagensglas über der Flamme oder (wenn das Gemisch beim direkten Erhitzen stoßen sollte) in einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt, so entwickelt sich bei Gegenwart von Cyaniden Blausäure, die mit den Wasserdämpfen nach oben steigt und von dem Alkali des Papierstreifens aufgenommen wird. Nach einigem Kochen nimmt man den Streifen ab, kehrt die untere Seite nach oben, bringt auf die behandelte Stelle einige Tropfen einer sehr verdünnten Ferrosulfatlösung ($^1/_4$—$^1/_2$ %) und läßt den Papierstreifen einige Minuten an der Luft liegen. Der grünliche Niederschlag des Ferrohydroxyds bräunt sich dabei oberflächlich durch Oxydation zu Ferrihydroxyd. Das läßt sich durch einiges Hinundherschwenken des Streifens noch beschleunigen. Schließlich wird der Reaktionsfleck noch kurze Zeit (durch Auflegen auf das Reagensglas und Erhitzen) mit Wasserdampf behandelt und dann mit einigen Tropfen starker Salzsäure (konzentrierte Säure etwa mit gleichem Teile Wasser verdünnt) versetzt. Waren Cyanide zugegen, so er-

scheint dann das charakteristische Berlinerblau als schwächerer oder stärkerer Fleck.

b) Rhodan-Probe.

Der Cyannachweis läßt sich auch mit Hilfe der Rhodan-Probe ausführen. Man verfährt in derselben Weise wie unter a) beschrieben, nur daß man die Mitte des Papierstreifens außer mit Alkalilauge auch noch mit einigen Tropfen gelben Schwefelammons tränkt. Der Zusatz eines fixen Alkalis ist notwendig, weil Schwefelammon sowohl wie etwa entstehendes Rhodanammon mit den Wasserdämpfen flüchtig ist. So aber bildet sich Alkalisulfid bezw. -polysulfid, welches sich mit dem Cyanwasserstoff bei der Temperatur des aufsteigenden Wasserdampfes zu Alkalirhodanid umsetzt und auf diese Weise den Cyanwasserstoff an der Verflüchtigung hindert. Nach einigem Erhitzen wird der Papierstreifen abgenommen und der Reaktionsfleck mit etwas Salzsäure angesäuert. Entsteht nun auf Zusatz einiger Tropfen Ferrichloridlösung die charakteristische Rotfärbung, so ist damit das Vorhandensein von Cyaniden nachgewiesen.

Dadurch, daß die Blausäure nicht in der Lösung selbst zum Nachweis kommt, sondern durch Destillation daraus entfernt und auf dem Reaktionsfleck des Papierstreifens aufgefangen wird, tritt eine Konzentrationssteigerung ein, welche gleichzeitig eine Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit bedingt.

Beide Proben sind ungefähr gleich empfindlich. Aus einer größeren Versuchsreihe ergaben sich folgende Empfindlichkeitsgrenzen: bei Anwendung von Kaliumcyanid 0.03—0.04 mg CN, bei Anwendung von Kaliumferrocyanid 0.2—0.3 mg CN.

Berlin, Chemische Abteilung des kgl. Instituts für Infektionskrankheiten. Juni 1910.

---

333. Martin Freund: Über die Bildung von Pyren aus Thebain.

[Mitteilg. aus dem Chem. Inst. des Phys. Vereins u. der Akad. zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 28. Juni 1910.)

Vor längerer Zeit habe ich angegeben, daß das Thebenol, welches ich aus Thebain erhalten hatte, durch Destillation über Zinkstaub in den Kohlenwasserstoff Pyren übergeführt werden kann[1]). Diese Angabe ist von Hrn. Jürst in dessen Inaugural-Dissertation[2])

[1]) Diese Berichte **30**, 1357 [1897].

[2]) H. S. Jürst, Beitrag zur Konstitution des Thebains, Inaug.-Diss., Zürich 1907.

in Zweifel gezogen worden. Ich habe noch vor dem Erscheinen dieser Dissertation die betreffenden Versuche unter freundlicher Mitwirkung des Hrn. Dr. Speyer wiederholt, wobei ich, wie bereits in der Sitzung der Frankfurter Chemischen Gesellschaft vom 4. November 1906 (vergl. Chem.-Ztg. **1906**, S. 1207) mitgeteilt wurde, meine früheren Angaben bestätigt fand. Auch diesmal ist es mir nicht gelungen, das Pyren vollkommen rein zu erhalten. Während ein Vergleichspräparat, welches aus dem Straßburger Laboratorium stammte und für dessen Überlassung ich Hrn. Prof. Dr. Thiele zu Dank verpflichtet bin, bei 147° schmolz, zeigte der Kohlenwasserstoff aus Thebenol den Schmp. 135—140°. Der gleiche Schmelzpunkt wurde bei einer Mischprobe beobachtet. Beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung des Kohlenwasserstoffs aus Thebenol bildeten sich in der Mitte des Uhrglases unregelmäßige, langgestreckte Blätter. Am Rande waren dünne, rhomboedrische Tafeln zu sehen, von denen oft mehrere derartig zusammengewachsen waren, daß ein Gebilde von dem Aussehen einer beiderseitig ausgezähnten Säge entstand. Gebilde gleicher Art ließen sich auch zuweilen beim Umkrystallisieren des Vergleichspräparates beobachten, das zumeist in dickeren, gut ausgebildeten rhombischen Tafeln herauskam. Das Pikrat des Kohlenwasserstoffs aus Thebenol schmolz bei 218—220° und war braunstichig rot, während das Pikrat des reinen Pyrens eine reine Rotfärbung aufwies und einen 4—5° höheren Schmelzpunkt zeigte. Die Krystalle bestanden in beiden Fällen aus feinen Nadeln. Die Mischprobe ergab keine Schmelzpunkterniedrigung.

Aus der Identität des beim Abbau von Thebain erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit Pyren habe ich seinerzeit den Schluß gezogen, daß im Thebenin die Seitenkette $.CH_2.CH_2.NHCH_3$ an Stelle 5 mit dem Phenanthrengerüst verbunden ist[1]). Des weiteren habe ich gefolgert, daß im Thebain der Rest $CH_2.CH_2.NCH_3$ als Brücke bei 5, 8 in den Phenanthrenkomplex eingelagert sei, wobei die Haftstelle des Kohlenstoffes der Brücke bei 5 durch die Pyrenbildung bewiesen, diejenige des Stickstoffs bei 8 willkürlich angenommen war.

Zu einer analogen Auffassung ist Knorr[2]) in Bezug auf die Konstitution des Morphins resp. des Kodeins gelangt. Auch er hat die Haftstelle des Kohlenstoffatoms der Brücke als in 5 befindlich erwiesen, diejenige des Stickstoffatoms dagegen nach 9 verlegt. Neuerdings hat Pschorr[3]) durch Abbau des Thebenols in exakter

---

[1]) Diese Berichte **38**, 3236 [1905]. [2]) Diese Berichte **40**, 3347 [1907].
[3]) Ann. d. Chem. **373**, 51.

Weise dargetan, daß die Seitenkette sich in Stelle 5 befindet. Er spricht bei dieser Gelegenheit die Ansicht aus, daß dieser Beweis um so erwünschter gewesen sei, als die Pyrenbildung bei der Zinkstaubdestillation des Thebenols durch Umlagerung hätte erfolgt sein können. Indem ich die Bedeutung der ausgezeichneten Arbeit von Pschorr voll anerkenne, möchte ich mir doch gestatten darauf hinzuweisen, daß ich selbst mich diesem Bedenken seinerzeit nicht verschlossen und daher stets, wenn ich die Zinkstaubdestillation in Anwendung brachte, auch auf anderem Wege Beweise herbeizuschaffen mich bemüht habe, z. B. als ich aus Thebaol Phenanthren erhielt (vergl. diese Berichte **30**, 1365 [1897], Absatz 3). Auch in dem Fall des Abbaus des Thebenols zum Pyren habe ich mich auf die Zinkstaubdestillation nicht beschränkt, sondern, was Pschorr übersehen hat, das Pyren auch auf nassem Wege, nämlich durch Erhitzen von Thebenol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten[1]). Gerade hierauf gestützt habe ich an den nahen Beziehungen des Pyrens zum Thebenol resp. Thebain niemals gezweifelt.

334. F. Mylius: Über die Verwitterung des Glases.

[Mitteilung aus der Physik.-Techn. Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 2. Juli 1910; vorgetragen in der Sitzung vom 30. Mai.)

Die chemische Reaktionsfähigkeit des Glases erzeugt bei seiner technischen Verwendung Störungen nach zwei verschiedenen Richtungen; erstens durch Auflösung des Glases in flüssigen Reagenzien und zweitens durch Verwitterung. Für beide Fälle liegt das Bedürfnis nach zahlenmäßiger Abschätzung des Angriffes vor.

Für die Lösungsvorgänge ist diesem Bedürfnis genügt worden durch die Untersuchungen von F. Kohlrausch[2]), von Pfeiffer[3]) und von Haber und Schwenke[4]), bei welchen die elektrische Leitfähigkeit zur Messung diente, sowie durch das alkalimetrische Verfahren von Mylius und Foerster[5]), welches sich besonders für die technische Prüfung des Hohlglases als zweckmäßig erwiesen hat.

---

[1]) Diese Berichte **30**, 1363 [1897], Abs. 2 u. S. 1383, letzter Absatz.

[2]) Kohlrausch, diese Berichte **24**, 3560 [1891]; **26**, 2998 [1893].

[3]) Pfeiffer, Wied. Ann. **44**, 239 [1891].

[4]) Haber und Schwenke, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 143 [1904].

[5]) Mylius, diese Berichte **22**, 310 [1889]; Mylius und Förster, diese Berichte **24**, 1482 [1891].

Für die Messung der Verwitterbarkeit dagegen war bis jetzt noch kein für alle Glasarten geltender zahlenmäßiger Ausdruck gefunden worden.

Die folgende Mitteilung soll zur Abhilfe dieses Mangels einen Beitrag liefern[1]).

Die Verwitterung des Glases an der Luft führt zu den folgenden Einzelerscheinungen, über welche die mannigfachsten Beobachtungen vorliegen:

1. Verwitterungsbeschläge,
2. Korrosion,
3. Aufnahme von Wasser in die Substanz des Glases,
4. Austritt von Wasser aus dem Glase mit verschiedenen Entglasungserscheinungen.

Die Messung der Verwitterung geschieht am besten durch Abschätzung der Verwitterungsbeschläge, unter Vernachlässigung der übrigen Reaktionsformen, welche man als Begleiterscheinungen auffassen kann.

Die Verwitterungsbeschläge bestehen erfahrungsgemäß bei allen Glasarten im wesentlichen aus Natrium- und Kalium-Carbonat. Ihre alkalimetrische Behandlung stützt sich auf die grundlegenden Beobachtungen von Warburg und Ihmori[2]), welche an Faradays Vorstellungen anknüpfen. Verwitterung und Lösung des Glases sind eng mit einander verbunden. Nach Warburg wird die Glassubstanz hydrolytisch unter Bildung von Alkali zersetzt; das letztere ist die Ursache für die Hygroskopizität des Glases. Die bei allen Glasarten an feuchter Luft auftretende, mehr oder weniger dicke alkalische Wasserhaut bildet die Grundlage für die Verwitterungsbeschläge; die Wirkung der Kohlensäure ist sekundär.

Die Verwitterbarkeit verschiedener Glasarten wird demnach in der vergleichenden alkalimetrischen Feststellung der Verwitterungsbeschläge, bezogen auf die Einheit der Verwitterungsdauer, ihren Ausdruck finden.

Da die zu dieser Feststellung angewandte alkalimetrische Reaktion selbst aber eine gewisse, wenn auch kurze Zeit erfordert, so entsteht zunächst die Frage, welche Werte die Reaktion bei der Verwitterungsdauer 0 ergeben wird.

---

[1]) Ausführlichere Beschreibung: Zeitschrift f. anorg. Chem. **55**, 233 [1907] und **67**, 200 [1910].

[2]) Warburg und Ihmori, Wied. Ann. **27**, 491 [1885].

I. Bedingungen der Prüfung.

1. Das Glasmaterial.

Bei allen Silicatgläsern der Technik kann man das alkalimetrische Prinzip nutzbar machen mit Ausnahme des alkalifreien Quarzglases. Als Hauptbestandteile enthalten die verschiedenen Glasarten, soweit sie nicht gefärbt sind, in mannigfachster Abwechslung[1]):

Kieselsäure	Kalk	Zinkoxyd	Kali
Borsäure	Baryt	Bleioxyd	Natron
Tonerde	Magnesia	Antimonoxyd	

Die analytische Erkennung und Unterscheidung wird erleichtert durch einfache mikrochemische Proben, welche Mylius und Groschuff zur kurzen Orientierung über die chemische Klasse der einzelnen Glasarten empfohlen haben[2]).

2. Bruchflächen.

Für den chemischen Vergleich kommen die verschiedenen Glasarten nur im ursprünglichen Zustande in Betracht. Da die Oberflächenschichten schon bei der Herstellung der einzelnen Glasobjekte durch Blasen, Gießen, Schleifen usw. wesentlich verändert werden, so geschieht der Vergleich ausschließlich an meßbaren Bruchflächen, welche die Glassubstanz begrenzen. Glatte Bruchflächen gewinnt man am besten durch Zerbrechen scharfkantiger Glasplatten, welche an einer Kante mit einer eingefeilten Kerbe versehen sind.

3. Eosinreaktion.

Als alkalimetrische Reaktion empfiehlt sich die bekannte Eosinprobe[3]), bei welcher durch Eintauchen des Glasstückes in eine feuchtätherische Lösung des Farbstoffes eine für die Berührungszeit konstante Menge von Jodeosin auf die Bruchfläche niedergeschlagen wird. Als Eintauchzeit dient eine Minute, als Reaktionstemperatur 18°.

Die Menge des Jodeosins ($C_{20}H_8J_4O_5$) wird, colorimetrisch bestimmt, auf die Oberflächeneinheit (zweckmäßig 1 qm) der Bruchfläche bezogen und in Milligrammen ausgedrückt.

4. Verwitterung.

An frischen Bruchflächen erfolgt die Verwitterung viel leichter als an geblasenen oder geschliffenen Glasobjekten. Man kommt daher für Vergleichszwecke mit einer abgekürzten Dauerverwitterung aus.

---

[1]) Vergl. im weiteren E. Zschimmer, Die Glasindustrie in Jena (Jena 1909).

[2]) Mylius und Groschuff, D. Mechan.-Ztg. **1910**, 41—45.

[3]) Mylius, l. c. 1888.

Zweckmäßig ist eine Verwitterung von 7 Tagen (1 Woche) in einer abgeschlossenen Atmosphäre von mit Wasser gesättigter Luft bei 18°.

II. Die Eosinwerte.

A. Die mit frischen Bruchflächen bei der Minuten-Eosinprobe erhaltenen Werte ergeben die »natürliche Alkalität des Glases«.

B. Die gleiche Eosinprobe, ausgeführt in parallelen Versuchen an Bruchstücken, die eine siebentägige Verwitterung erfahren haben, führt zu den Werten der Verwitterungs-Alkalität, abgekürzt »Wetteralkalität«, welche von der natürlichen Alkalität verschieden ist.

In beiden Fällen wird die Absorption des Eosins aus der Lösung durch die basischen Bestandteile des Glases hervorgerufen. Die colorimetrischen Werte drücken stöchiometrisch die Menge der in Reaktion getretenen Basen aus, welche zur Bildung von Farbstoff-Salzen des Typus R_2^I ($C_{20}H_6J_4O_5$) Veranlassung gaben.

Die folgende tabellarische Übersicht gibt für das Verhalten der verschiedenen Glasarten einzelne Beispiele, welche nach der Wetteralkalität geordnet sind. Je nach dem Verhältnis der beiden Eosinwerte zu einander hat man drei leicht erkennbare Abteilungen der Gläser zu unterscheiden.

Tabelle I.

	Verwendungsgebiet	Chemische Klasse	Glasart	Natürliche Alkalität	Wetteralkalität
a	Opt. Kronglas	Na-Al-B-Silicat	Jena Nr. 0. 802	1—2	3
b	Thermometergl.	Na-Al-B-Silicat	» Nr. 59III	1—2	3
c	Geräteglas	Na-Al-Zn-B-Sil.	» Nr. 1445III	3.5	3.5
d	»	Na-Al-Zn-Ca-B-Sil.	Thüringer Resistenzglas	10	8
e	Tafelglas	Na-Ca-Sil.	Rhein. Spiegelgl.	20	20
f	Opt. Glas	Na-Ba-Zn-B-Sil.	Br. J. n = 1.518	28	60
g	» »	Na-Al-B-Sil.	n = 1.464	2	600
h	» »	Na-Al-B-Sil.	n = 1.461	2	1800
i	» »	K-B-Sil.	n = 1.476	8	7000
k	Schw. Opt. Glas	K-Ba-Zn-Pb-B-Sil.	Jena Nr. 722	11	3.5
l	» » »	K-Na-Pb-Sil.	» » 41	15	5
m	» » »	K-Na-Zn-B-Sil.	» » 546	7	6
n	» » »	K-Pb-Sil.	» » 93	20	6
o	» » »	K-Pb-Sil.	» » 118	22	8
p	» » »	Na-Zn-Sil.	» » 3551	25	18
q	» » »	K-Ba-Pb-Sil.	» » 522	26	27

Die erste Abteilung umfaßt die leichten Glasarten von geringer Verwitterbarkeit (a bis e); bei diesen ist die Wetteralkalität ungefähr ebenso groß wie die natürliche Alkalität des Glases.

Die zweite Abteilung enthält die leichten Glasarten von hoher Verwitterbarkeit (f bis i). Die Wetteralkalität zeigt sich hier wesentlich größer als die natürliche Alkalität; das durch Eosin aufschließbare Alkali hat also bei der Verwitterung zugenommen. Die dritte Abteilung umfaßt die schweren Glasarten, welche meist sehr wenig verwittern (k bis q). Hier sind die Werte der natürlichen Alkalität meist wesentlich größer als diejenigen der Wetteralkalität. Das heißt, die durch Eosin aufschließbaren Basen haben während der Verwitterung abgenommen.

Dies auffallende Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß hier die natürliche Alkalität nicht nur durch Kali und Natron bedingt wird, sondern auch durch Bleioxyd, Baryt oder Zinkoxyd, welche an frischer Bruchfläche sich mit dem Eosin leicht verbinden. Diese in Alkali löslichen Oxyde sind auch in der zunächst auf dem Glase gebildeten Wasserhaut gelöst enthalten. Bei weiterer Zufuhr von Wasser und Kohlensäure werden sie jedoch langsam mit der zugleich gelösten Kieselsäure kolloidal gefällt, und die auf solche Weise neu gebildete alkaliarme, aber wasserhaltige »Glassubstanz« ist bei der Eosinprobe nicht mehr aufschließbar. Nach siebentägiger Verwitterung findet das Eosin in der auf dem Glase lagernden Lösung nur noch die Carbonate der Alkalien vor, welche ausschließlich die Wetteralkalität ergeben.

Daß dieser Rückgang der Alkalität durch die Erdoxyde bedingt ist, ergibt sich aus der folgenden Übersicht, bei welcher der Rückgang prozentisch mit wachsendem Bleioxyd-Gehalt der untersuchten Flintgläser zunimmt, mit Ausnahme des alkalifreien Bleisilicates a, welches überhaupt nur eine verschwindend kleine Alkalität ergibt.

Glas	Zusammensetzung in %			Rückgang der Alkalität in % des ursprüngl. Wertes
	PbO	$K_2O + Na_2O$	saurer Rest	
a	79	—	21	—
g	61	4	35	69
s	42	9	49	60
x	34	13	53	29
v	24	13	63	10

Bei den barythaltigen Glasarten ist der Rückgang der Alkalität durch die Verwitterung noch stärker als bei den Bleigläsern.

Die aus einer kurzen siebentägigen Verwitterung abgeleiteten, mit einander vergleichbaren Werte der in Tabelle I verzeichneten Wetteralkalität sind auch den Verwitterungsbeschlägen einer längeren mehrjährigen Dauerverwitterung proportional. Für die Praxis ergab

sich dies aus sorgfältigen Parallelversuchen an 25 leichten und ebensoviel schweren Glastypen, welche einerseits von der Firma Schott & Gen. in Jena einer zweijährigen Dauerverwitterung an der Luft, andererseits in der Reichsanstalt dem geschilderten Eosinverfahren unterworfen wurden. Hier wurden die Beobachtungen an Bruchflächen, dort an geschliffenen Flächen ausgeführt. Die bei der Dauerverwitterung auftretenden Salzbeschläge wurden durch Herrn Dr. Zschimmer mikroskopisch untersucht und ihrer Intensität nach in eine Reihe geordnet. Es ergab sich, daß diese mit wenigen Ausnahmen der Reihenfolge entsprach, welche die Eosinwerte der Wetteralkalität geliefert hatten.

Die an Bruchflächen durch eine kurze Probe festgestellte Wetteralkalität der Glasarten ist also auch maßgebend für die Dauer-Verwitterung der gleichen Glasarten im geschliffenen Zustande, wie sie ausschließlich von der optischen Technik verwendet werden, natürlich mit der Einschränkung, daß es sich nur um die relativen Unterschiede handelt.

Gemäß den Angaben der Tabelle wechselt die Verwitterbarkeit der technischen Glasarten um den tausendfachen Betrag. Dabei ist aber hervorzuheben, daß die stark verwitternden Glasarten (f bis i) in der optischen Praxis nur ausnahmsweise gebraucht und dann mit besonderen Schutzvorrichtungen gegen die Verwitterung versehen werden.

Die Werte der natürlichen Alkalität andererseits bringen den chemischen Angriff der Glasarten durch die ätherische Eosinlösung, welche einen sauren Charakter hat, zum Ausdruck; sie können aber, wie die Tabelle ergibt, nicht zur Ableitung der Verwitterbarkeit dienen. Nur innerhalb jeder Abteilung der Gläser wächst mit deren natürlicher Alkalität häufig auch ihre Verwitterbarkeit. Besonders ist dies bei dem kalkhaltigen Hohlglase zu chemischem Gebrauche der Fall. Bei diesem Glase kann daher auch die einfache Eosinprobe zur annähernden Abschätzung der Güte des Glases dienen. Dagegen würde der Versuch bei stark borsäurehaltigen Glasarten zu Irrtümern führen; man erkennt dies deutlich an den äußerst stark verwitternden Glasarten g, h, i, welche eine auffällig geringe natürliche Alkalität aufweisen. Dies liegt daran, daß neben der Kieselsäure auch die Borsäure dem Alkali gegenüber vorwaltet; eine große Verwitterbarkeit wird dadurch nicht ausgeschlossen, da ja auch die glasartige Borsäure für sich an der Luft sehr leicht durch Wasseraufnahme verwittert.

Will man zwischen haltbaren und mangelhaften Glasarten eine zahlenmäßige Grenze festsetzen, so kann dafür der Wert 30 mg

Jodeosin (pro 1 qm) sowohl bei der natürlichen als bei der Wetteralkalität in Vorschlag kommen.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch durchgeführt, die chemische Angreifbarkeit beliebiger Glasarten durch kurze alkalimetrische Proben zahlenmäßig zu definieren. Das Verfahren mag betrachtet werden als ein colorimetrischer Ersatz für die früher gebräuchliche Methode von R. Weber[1]), bei welcher die Angreifbarkeit des Glases an dem in einer Atmosphäre von Salzsäuredämpfen entstehenden Reifbeschlag erkannt wird, und ebenso für den Vorschlag von Zschimmer[2]), die Angreifbarkeit der Glasarten durch eine abgekürzte intensive Verwitterung bei höherer Temperatur dem Auge kenntlich zu machen.

III. Die Hydrolyse des Glases.

Die Frage nach der Löslichkeit des Glases mußte bei den Versuchen vielfach berührt werden. Seit Warburgs[3]) Beobachtungen über die Wasserhaut ist es allgemein anerkannt, daß bei der Berührung von Glas mit Wasser Alkali in Lösung und Kieselsäure in den Rückstand geht. Erfahrungsgemäß ist der Rückstand wasserhaltig.

Ausgeschlossen erscheint es, daß der Lösungsvorgang sich auf eine mechanische Extraktion von Alkali aus der Glassubstanz beschränkt. Stets wurde beobachtet, daß die wäßrige Lösung außer Alkali auch andere Glasbestandteile, insbesondere Kieselsäure enthält, welche nach Kohlrausch[4]) primär aus dem Glase in Lösung geht.

Andererseits legt das auffällige Passivwerden des Glases bei längerer Berührung mit Wasser die Annahme nahe, daß an der Grenzzone eine Verstopfung der Glaszugänge durch plastische Niederschläge erfolgt, welche zum Teil aus der Lösung stammen. Die in einzelnen Fällen beobachteten Erscheinungen scheinbarer Quellung würden damit im Einklang stehen.

Bei Flintgläsern hat Kohlrausch[5]) tatsächlich einen zeitlichen Rückgang der Löslichkeit festgestellt, welcher auf der Abscheidung amorpher Niederschläge aus der wäßrigen Lösung beruhte, und in unreinen Lösungen von Wasserglas ist die langsame Abscheidung solcher Niederschläge eine oft beobachtete Erscheinung. Foerster[6])

---

[1]) R. Weber, Dingl. Polyt. Journ. **17**, 129 [1864]; Wied. Ann. 6, 435 [1879].

[2]) E. Zschimmer, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 629 [1905].

[3]) Warburg und Ihmori, loc. cit. [1885].

[4]) Kohlrausch, diese Berichte **26**, 2998 [1893].

[5]) Kohlrausch, diese Berichte **24**, 3560 [1891].

[6]) Foerster, Zeitschr. f. anal. Chem. **33**, 316 [1894].

fand bei der Einwirkung von Wasser auf Flintglas Überzüge von wasserhaltigem Bleisilicat.

Der von mir beschriebene »Rückgang der Alkalität« bei der Verwitterung ergänzt und bestätigt die Beobachtungen von Kohlrausch. Nähere Versuche führten zu der Erkenntnis, daß die Zersetzung von Flintglas (und anderen schweren Glasarten) durch Wasser stufenweise erfolgt, indem an der Berührungszone zunächst eine alkalische Lösung entsteht, welche neben Kieselsäure auch Bleioxyd (Baryt usw.) enthält. Die schon im Glase anzunehmenden Alkali-Salze der hypothetischen komplexen Bleioxyd-Kieselsäure sind bei Gegenwart von Wasser aber unbeständig und werden langsam unter kolloidaler Abscheidung des sauren Anteiles, nämlich der bleioxydhaltigen Kieselsäure, hydrolytisch gespalten.

Der Umfang, in welchem sich ein solches wechselseitiges Lösen und Niederschlagen an der Bildung der wasserhaltigen Mittelschicht beteiligt, ist bei den einzelnen Glasarten wahrscheinlich sehr verschieden; man darf aber annehmen, daß die Erscheinung bei keinem technischen Glase gänzlich fehlt.

Charlottenburg, 24. Juni 1910.

335. Ilie J. Pisovschi: Über 1.2-Dimethoxy-phenanthrophenazin.

(Eingegangen am 29. Juni 1910.)

Die nachstehenden Versuche bezweckten die Darstellung eines in 1.2-Stellung des Benzolkerns hydroxylierten Phenanthrophenazins, dessen färberische Eigenschaften im Hinblick auf die Liebermann-v. Kostaneckische Theorie der Beizfärberei ich kennen zu lernen wünschte.

Die Synthese des 1.2-Dioxy-phenanthrophenazins ist mir bisher zwar nicht geglückt, doch möchte ich über die bei diesen Versuchen eingeschlagenen Wege und die erhaltenen Substanzen hier kurz berichten.

Für die Darstellung eines in 1- und 2-Stellung substituierten Phenanthrophenazins mußte zuerst ein 1.2-Dioxy-3.4-phenylendiamin hergestellt werden. Aus diesem sollte sich bei der Kondensation mit Phenanthrenchinon die erwünschte Verbindung ergeben.

Als Ausgangsmaterial für das 1.2-Dioxy-3.4-phenylendiamin wurde das Vanillin benutzt.

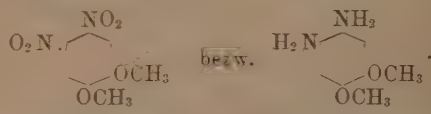
Vanillin wurde zuerst nach einem von Pschorr und Sumuleanu[1]) ausgearbeiteten, von mir etwas modifizierten Verfahren in

[1]) Diese Berichte **32**, 3405 [1899].

Acetvanillin umgewandelt. Durch Nitrieren von Acetvanillin erhielten Pschorr und Sumuleanu das (*v*)-*o*-Nitro-acetvanillin; dieses wurde durch Natronlauge entacetyliert und das erhaltene (*v*)-*o*-Nitrovanillin mittels Dimethylsulfat und Natronlauge in (*v*)-*o*-Nitro-veratrumsäurealdehyd übergeführt. Der Nitro-veratrumaldehyd wurde in Aceton gelöst und mit Kaliumpermanganat zu der entsprechenden (*v*)-*o*-Nitro-veratrumsäure oxydiert. Diese wurde dann mittels Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstofflösung in das entsprechende Chlorid und dieses durch Ammoniak in (*v*)-*o*-Nitro-**veratrumsäure-amid** übergeführt.

Das (*v*)-*o*-Nitroveratrumsäure-amid wurde dann der Hofmannschen Reaktion unterworfen; es entstand so das (*v*)-*o*-Nitro-aminoveratrol. Hieraus entstand durch Reduktion mit Eisen in saurer Lösung **das gewünschte (*v*)-*o*-Diamino-veratrol.**

Das so erhaltene Veratrylendiamin erwies sich in seinen Eigenschaften als verschieden von dem von Moureu[1]) durch Reduktion von Dinitroveratrol erhaltenen *o*-Veratrylendiamin. Hieraus folgt für das Dinitroveratrol bezw. Veratrylendiamin von Moureu die **symmetrische Konstitutionsformel:**



Das (*v*)-*o*-Diaminoveratrol wurde mit Phenanthrenchinon zu dem 1.2-Dimethoxy-phenanthrophenazin kondensiert. Durch Verseifung der Methoxylgruppen das gesuchte Dioxy-phenanthrophenazin zu erhalten, ist mir bisher nicht gelungen, da die Substanz sich hierbei **weitgehend zersetzt.**

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht des angewandten Weges bei der Synthese des 1.2-Dimethoxy-phenanthrophenazins.

$$C_6H_3\langle\overset{1}{CHO}\rangle\langle\overset{3}{OCH_3}\rangle\langle\overset{4}{OH}\rangle \rightarrow C_6H_3\langle\overset{1}{CHO}\rangle\langle\overset{3}{OCH_3}\rangle\langle\overset{4}{O.COCH_3}\rangle$$

$$\rightarrow C_6H_2\langle\overset{1}{CHO}\rangle\langle\overset{2}{NO_2}\rangle\langle\overset{3}{O.CH_3}\rangle\langle\overset{4}{OCOCH_3}\rangle \rightarrow C_6H_2\langle\overset{1}{CHO}\rangle\langle\overset{2}{NO_2}\rangle\langle\overset{3}{OCH_3}\rangle\langle\overset{4}{OH}\rangle$$

$$\rightarrow C_6H_2\langle\overset{1}{CHO}\rangle\langle\overset{2}{NO_2}\rangle\langle\overset{3.4}{OCH_3}\rangle_2 \rightarrow C_6H_2\langle\overset{1}{COOH}\rangle\langle\overset{2}{NO_2}\rangle\langle\overset{3.4}{OCH_3}\rangle_2$$

$$\rightarrow C_6H_2\langle\overset{1}{COCl}\rangle\langle\overset{2}{NO_2}\rangle\langle\overset{3.4}{OCH_3}\rangle_2 \rightarrow C_6H_2\langle\overset{1}{CO.NH_2}\rangle\langle\overset{2}{NO_2}\rangle\langle\overset{3.4}{OCH_3}\rangle_2$$

$$\rightarrow C_6H_2\langle\overset{1}{NH_2}\rangle\langle\overset{2}{NO_2}\rangle\langle\overset{3.4}{OCH_3}\rangle \rightarrow C_6H_2\langle\overset{1.2}{NH_2}\rangle\langle\overset{3.4}{OCH_3}\rangle_2$$

$$\rightarrow C_6H_2\langle\overset{1.2}{OCH_3}\rangle_2 \begin{matrix} :N.C.C_6H_4 \\ :N.C.C_6H_4 \end{matrix}.$$

---

[1]) Compt. rend. **125**, 32 [1897]; Bull. soc. chim. **17**, 816 [1897].

Experimentelles.

Acetvanillin, $C_6H_3(CHO)(OCH_3)(O.CO.CH_3)$.

Anstatt wie Pschorr und Sumuleanu[1]) angegeben haben, Vanillin in berechneter Menge Normalkalilauge zu lösen und mit der ätherischen Lösung von wenig mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid durchzuschütteln, dann das ausgeschiedene Acetvanillin mit Äther zu extrahieren und letzteren zu verdampfen, wurde folgendes einfachere Verfahren benutzt.

67 g Vanillin wurden in berechneter Menge Normalkalilauge gelöst und mit 51 g Essigsäureanhydrid portionsweise versetzt. Die gebildete Acetylverbindung scheidet sich als reichlicher weißer Niederschlag aus. Dieser wurde filtriert, gut getrocknet und direkt weiter für die Nitrierung benutzt. — Aus der Mutterlauge wurde durch Einengen und Erkaltenlassen noch ein Teil Acetylverbindung gewonnen. Das Eindampfen wurde so lange fortgesetzt, bis eine Probe des ausgeschiedenen Acetvanillins, in verdünnter Essigsäure gelöst und mit Bromwasser versetzt, noch keine rote Färbung oder einen Niederschlag gibt. Es wurde nämlich die Beobachtung gemacht, daß Vanillin in wäßriger oder verdünnter essigsaurer Lösung mit Bromwasser je nach der Konzentration eine rote Färbung oder einen Niederschlag gibt. Diese Reaktion geben die Acet- und Methylverbindungen des Vanillins nicht. Ausbeute 83 g.

0.2103 g Subst.: 0.4765 g CO_2, 0.1017 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. C 61.85, H 5.15.
Gef. » 61.80, » 5.37.

v-(*o*)-Nitro-acetvanillin, $C_6H_2(CHO)(NO_2)(OCH_3)(O.COCH_3)$-[1.2.3.4].

Diese Verbindung wurde nach den Vorschriften von Pschorr und Sumuleanu dargestellt mit dem Unterschied, daß statt 4 Gewichtsteilen rauchender Salpetersäure nur $2^1/_2$ Teile angewandt wurden. Die Temperatur wurde am besten zwischen 0—15° gehalten.

Der Farbenwechsel von weiß zu gelb, den Pschorr und Sumuleanu beim *o*-Nitroacetvanillin beobachtet haben, wurde bei einem reinen Produkt nicht beobachtet. Nachdem die Substanz fünf Monate lang im Präparatenrohr gelegen hatte, fand ich sie noch immer farblos.

0.2016 g Sbst.: 0.3705 g CO_2, 0.0728 g H_2O. — 0.1893 g Sbst.: 9.5 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{10}H_9O_6N$. Ber. C 50.21, H 3.77, N 5.86.
Gef. » 50.13, » 4.01, » 5.61.

v-(*o*)-Nitro-vanillin, $C_6H_2(CHO)(NO_2)(OCH_3)(OH)$-[1.2.3.4].

Durch Auflösen in Normalnatronlauge und vorsichtiges Ausfällen mit Salzsäure wurde das *v*-(*o*)-Nitro-acetvanillin in *v*-(*o*)-Nitrovanillin übergeführt.

---

[1]) Diese Berichte **32**, 3407 [1899].

In seinen Eigenschaften stimmt das *v*-(*o*)-Nitro-vanillin mit dem von Pschorr und Sumuleanu[1]) dargestellten vollständig überein.

v-(*o*)-Nitro-veratrumsäurealdehyd,
$C_6H_2(CHO)(NO_2)(OCH_3)_2$-[1.2.3.4].

Es gelang mir, die Darstellung dieses Körpers einfacher zu gegestalten, als Pschorr und Sumuleanu angegeben haben[2]). Anstatt Jodmethyl wurde unter Benutzung der von Ullmann und Wenner[3]) herstammenden Methode Dimethylsulfat angewandt.

Für 1 Mol. *v*-(o)-Nitro-vanillin wurden 1 Mol. Ätznatron (15 %) und 1.7 Mol. Dimethylsulfat angewandt. Es wurde erst kalt geschüttelt; die Lösung erwärmt sich, und der gebildete Nitro-veratrumsäure-aldehyd scheidet sich als farbloses Öl aus. Man setzt eventuell Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzu und erhitzt die Lösung auf dem Wasserbade noch eine halbe Stunde. Beim starken Abkühlen und Schütteln krystallisiert das Öl in farblosen Nadeln aus. Ausbeute 85 g. Die Substanz ist vollständig rein und kann ohne weiteres für die folgenden Versuche angewandt werden.

Für diese Substanz geben Pschorr und Sumuleanu[4]) den Schmp. 55—56°. Ich fand den Schmelzpunkt bei 63°, ebenso schmilzt der von Hayduck[5]) dargestellte *o*-Nitroprotocatechualdehyd-dimethyläther.

0.2122 g Sbst.: 0.3872 g CO_2, 0.0821 g H_2O. — 0.1989 g Sbst.: 11.1 ccm N (19°, 768 mm).

$C_9H_9O_5N$. Ber. C 51.18, H 4.26, N 6.63.
Gef. » 50.93, » 4.30, » 6.45.

v-(*o*)-Nitro-veratrumsäure, $C_6H_2(COOH)(NO_2)(OCH_3)_2$-[1.2.3.4].

1 Teil *v*-(*o*)-Nitro-veratrumsäure-aldehyd wurde in der zur Lösung nötigen Menge Aceton gelöst und bei Wasserbadtemperatur unter Umrühren eine Lösung von 3½ Teilen Kaliumpermanganat in 25—30 Teilen Wasser zugesetzt. Die Permanganatlösung entfärbt sich anfangs sofort, später langsamer. Nachdem der ausgeschiedene Braunstein sich abgesetzt hat und die darüber stehende Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist, filtriert man und engt das Filtrat auf ein geringes Volumen ein.

Aus der konzentrierten Lösung fällt Salzsäure die gebildete *v*-(*o*)-Nitro-veratrumsäure in farblosen Nadeln, die nach Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 203° zeigen. Die Säure ist sehr schwer lös-

---

[1]) Diese Berichte **32**, 3407 [1899]. [2]) loc. cit.
[3]) Diese Berichte **33**, 2476 [1900]. Ann. d. Chem. **327**, 104 [1903]; **340**, 204 [1905].
[4]) Diese Berichte **33**, 1816 [1900]. [5]) Diese Berichte **36**, 2932 [1903].

lich in Wasser. 1 g Substanz braucht 250 g kochendes Wasser zum Lösen; beim Erkalten (bei 16°) scheiden sich 0.75 g wieder aus.

0.2009 g Sbst.: 0.3498 g CO_2, 0.0758 g H_2O. — 0.1889 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 754 mm).

$C_9H_9O_6N$. Ber. C 47.58, H 3.96, N 6.17.
Gef. » 47.49, » 4.19, » 6.01.

v-(*o*)-Nitro-veratroyl-chlorid, $C_6H_2(COCl)(NO_2)(OCH_3)_2$-[1.2.3.4].

33 g Nitro-veratrumsäure wurden in 150 g Schwefelkohlenstoff suspendiert und mit 31 g nichtgepulvertem Phosphorpentachlorid versetzt. Die Reaktion beginnt bald und macht sich durch Entwickeln von Salzsäureströmen bemerkbar. Man erwärmt die Lösung noch eine Stunde auf dem Wasserbade und läßt sie freiwillig verdunsten; es bleibt dann ein aus feinen, weißen Nadeln bestehender Niederschlag zurück. Dieser wurde aus Toluol in weißen, zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmp. 73° erhalten.

Das *v*-(*o*)-Nitroveratroylchlorid ist fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol, Äther, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Toluol, Xylol. Es wird von Wasser leicht angegriffen.

Zur Analyse wurde das Chlorid nach der Hans Meyerschen Methode[1]) mit Sodalösung zersetzt, mit Salpetersäure angesäuert, die ausgeschiedene Nitroveratrumsäure abfiltriert, bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Sodalösung versetzt, einige Tropfen neutrales Kaliumchromat zugesetzt und die Flüssigkeit mit $^n/_{10}$-Silbernitratlösung titriert.

0.3778 g Sbst. verbrauchten 15.08 ccm $^n/_{10}$.*n*. Silbernitratlösung.

$C_9H_8O_5NCl$. Ber. Cl 14.28. Gef. Cl 14.16.

v-(*o*)-Nitro-veratrumsäure-amid, $C_6H_2(CONH_2)(NO_2)(OCH_3)_2$-[1.2.3.4].

Die bei der Reaktion erhaltene Schwefelkohlenstofflösung des Nitroveratroylchlorids wurde direkt in 300 ccm Amoniak (20 %) langsam unter fortwährendem Umrühren eingetragen. Die Umsetzung zwischen Säurechlorid und Ammoniak verläuft augenblicklich; das gebildete Säureamid scheidet sich als voluminöser, weißer Niederschlag quantitativ aus. Man filtriert, wäscht mit Wasser aus, trocknet auf Tontellern; so ist der Körper fertig für die weitere Verarbeitung.

Das *v*-(*o*)-Nitroveratrumsäure-amid ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, fast unlöslich in Äther, Essigäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; schwer löslich in Benzol, etwas leichter in Toluol, Xylol. Aus Toluol umkrystallisiert, bildet das *v*-(*o*)-Nitro-

[1]) Monatsh. f. Chem. **22**, 109, 415 [1901]

veratrumsäureamid farblose lange Nadeln, aus Wasser trimetrische Tafeln, die den Schmp. 172° zeigen.

Das *v*-(*o*)-Nitro-veratrumsäure-amid ist sehr beständig gegen Verseifungsmittel; selbst alkoholisches Kali blieb erfolglos.

0.2204 g Sbst.: 0.3852 g CO_2, 0.0913 g H_2O. — 0.1979 g Sbst.: 21.5 ccm N (20°, 762 mm).

$C_9H_{10}O_5N_2$. Ber. C 47.75, H 4.48, N 12.39.
Gef. » 47.67, » 4.60, » 12.41.

v-(*o*)-Nitro-amino-veratrol, $C_6H_2(NH_2)(NO_2)(OCH_3)_2$-[1.2.3.4].

Zur Überführung des Nitroveratrumsäureamids in Nitroaminoveratrol ist es vorteilhaft, auf ein Teil Säureamid genau zwei Teile Brom anzuwenden:

$$C_6H_2(CONH_2)(NO_2)(OCH_3)_2 + Br_2 + 4NaOH$$
$$= C_6H_2(NH_2)(NO_2)(OCH_3)_2 + CO_3Na_2 + 2BrNa + 2H_2O.$$

Das Amid benutzt man in feuchtem Zustande, wie man es nach den obigen Angaben erhält: man preßt es nur aus und bestimmt in einer Probe den Trockengehalt an Amid. Vorher getrocknetes Amid muß mit der Natronlauge gut durchgerieben werden.

27 g Säureamid werden mit 450 ccm 15-prozentiger Natronlauge gut verrieben und in dieses Gemisch eine Suspension von 19,2 g Brom in 300 ccm Wasser portionsweise zugesetzt. Man steigert die Temperatur auf 40° und filtriert von etwas ungelöstem Säureamid (1.2 g) ab. Das Filtrat wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gehalten. Die Flüssigkeit geht durch gelb, orange in blutrot über, wobei sich rote, ölige Tropfen ausscheiden.

Man läßt erkalten, rührt, bis sich das Amid krystallinisch ausscheidet und neutralisiert mit Essigsäure. Das so erhaltene *v*-(*o*)-Nitroaminoveratrol ist vollständig rein. Ausbeute 20 g.

Das *v*-(*o*)-Nitro-amino-veratrol krystallisiert aus verdünntem Alkohol in roten, bei 74° schmelzenden lanzettförmigen Nadeln. Die Krystalle zeigen grünen Dichroismus. Schwer löslich in Ligroin und Petroleumäther, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, mehr in heißem, in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.2123 g Sbst.: 0.3768 g CO_2, 0.1015 g H_2O. — 0.2008 g Sbst.: 24.5 ccm N (18°, 760 mm).

$C_8H_{10}O_4N_2$. Ber. C 48.46, H 5.09, N 14.14.
Gef. » 48.40, » 5.31, » 14.02.

v-(*o*)-Diamino-veratrol, $C_6H_2(NH_2)_2(OCH_3)_2$-[1.2.3.4].

Zur Darstellung der Base wurden in einer Eisenschale 300 ccm Essigsäure (1 : 9) mit 25 g Eisen versetzt, zum Kochen erhitzt und in dies Gemisch portionsweise unter Umrühren 20 g *v*-(*o*)-Nitroaminoveratrol eingetragen. Die Flüssigkeit wird bis zur vollständigen Ent-

färbung erhitzt, das Eisen mit überschüssiger Soda ausgefällt und heiß abfiltriert. Aus der erkalteten Lösung setzt sich die Base in atlasglänzenden, silberweißen Blättern ab, welche, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmp. 97° zeigen. Durch Eindampfen der Mutterlauge kann man eine weitere Portion der Base erhalten. Ausbeute 13 g.

Das *v*-(*o*)-Diaminoveratrol ist sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton, dagegen schwer in Äther und fast unlöslich in Ligroin. Die reine Base ist sehr beständig. Während das symmetrische Veratrylendiamin von Moureu[1]) eine sehr empfindliche Base ist, zeigt meine Verbindung diese Eigenschaft in weit geringerem Maße.

Moureu gibt in seiner Abhandlung an, daß die freie Base an der Luft in wenigen Stunden violett wird; meine Base dagegen zeigt nach mehr als 5 Monaten nur einen schwach violetten Reflex. Alle Lösungen des *v*-(*o*)-Diaminoveratrols verändern sich an der Luft und nehmen eine braunrote Farbe an.

Die halogenwasserstoffsauren Salze sind in trocknem Zustande farblose Nadeln, in Wasser mit kirschroter bis rotvioletter Farbe löslich.

0.2003 g Sbst.: 0.4187 g CO_2, 0.1318 g H_2O. — 0.1853 g Sbst.: 27.6 ccm N (21°, 764 mm).

$C_8H_{12}O_2N_2$. Ber. C 57.14, H 7.14, N 16 67.
Gef. » 57 01, » 7.31, » 16.79.

1.2-Dimethoxy-phenanthro-phenazin,

$$(CH_3.O)_2\,{}^{1.2}C_6H_2 < \begin{matrix} N{=}C{-}C_6H_4 \\ N{=}C{-}C_6H_4 \end{matrix}.$$

10.8 g Phenanthrenchinon wurden in 150 ccm Eisessig gelöst und in die heiße Lösung eine Lösung von 8.72 g *v*-(*o*)-Diamino-veratrol in 50 ccm Alkohol eingetragen. Bald erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem aus feinen gelben verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlag, der, aus Eisessig umkrystallisiert, den Schmp. 174—175° zeigte. Die Substanz ist löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, schwer in Alkohol. Die verdünnten Lösungen zeigen eine grüne Fluorescenz. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blauviolett. Mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure gibt die Verbindung fleischrotgefärbte Salze, die durch Wasser zersetzt werden. Das jodwasserstoffsaure Salz ist braunschwarz und ebenfalls durch Wasser zersetzbar. Die saure alkoholische Lösung der Base gibt mit Zinkstaub gekocht eine rotviolette Lösung, die wahrscheinlich die Dihydrobase enthält; nach dem

[1]) Compt. rend. **125**, 32 [1897]. Bull. soc. chim. **17**, 816 [1897].

Filtrieren vom Zinkstaub oxydiert sich die Lösung wieder, und das regenerierte Azin scheidet sich in gelben Flocken wieder aus.

0.2120 g Sbst.: 0.6172 g CO_2, 0.0937 g H_2O. — 0.1995 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{22}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 77.65, H 4.71, N 8.23.
Gef. » 77.60, » 4.91, » 8.34.

Mülhausen 1909 und Genf 1910.

---

336. R. Weinland und E. Gußmann: Über eine Acetato-Pyridin-Eisenbase und über ein sehr basisches, pyridinhaltiges Ferriacetat.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Juli 1910.)

Wie wir vor kurzem mitteilten[1]), haben wir Pyridin in die Hexaacetato-trichrombase einzuführen vermocht. Man erhält das Acetat der neuen, 3 Mol. Pyridin enthaltenden Base direkt durch Erhitzen der wäßrigen Lösung des Biacetates der Hexaacetato-trichrombase mit überschüssigem Pyridin. Die neue Base zeichnet sich durch die Schwerlöslichkeit zahlreicher Salze aus. Charakteristisch ist z. B. das graugrüne Jodid, dem folgende Formel zukommt:

$$\left[\begin{matrix} & (CH_3.COO)_6 \\ Cr_3 & (C_5H_5N)_3 \\ & (OH) \end{matrix}\right] J.$$

Wir haben nun gefunden, daß bei der Einwirkung von Pyridin auf das Acetat der der genannten Chromibase analogen Hexaacetato-triferribase[2]) Acetate pyridinhaltiger Acetato-ferribasen entstehen. Von diesen haben wir bis jetzt braungelbe Salze einer Base isolieren können, in welcher nicht, entsprechend der pyridinhaltigen Chrombase, der Hexaacetato-triferrikomplex erhalten geblieben ist, sondern welche, wie die Zusammensetzung der von uns dargestellten Salze zeigt, im Kation 2 Atome Eisen und 2 Mol. Pyridin enthält. Die Anzahl der zum Kation zu rechnenden Essigsäurereste haben wir noch nicht mit voller Sicherheit feststellen können. Von den bis jetzt von uns dargestellten Salzen enthält das Acetat 5 Essigsäurereste im ganzen, das Jodid und das Permanganat weisen

---

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. **67**, 167 [1910].
[2]) Diese Berichte **42**, 3888 [1909].

4 Essigsäurereste auf, und im Rhodanid fanden wir auf 4 Atome Eisen 7 Essigsäurereste:

$Fe_2(C_5H_5N)_2(CH_3.COO)_5(OH)$; $Fe_2(C_5H_5N)_2(CH_3.COO)_4(OH)J$;
$[Fe_2(C_5H_5N)_2(CH_3.COO)_4]_2(OH)_3(MnO_4)$;
$Fe_4(C_5H_5N)_4(CH_3.COO)_7(OH)_2(CNS)_3.6H_2O$.

Das Permanganat und das Rhodanid stellen Doppelverbindungen der einfachen Salze vor, wie sie bei diesen Körpern nicht selten vorkommen[1]). Da das Rhodanid auf 4 Atome Eisen 7 Essigsäurereste enthält, können in einem Kation mit 2 Atomen Eisen nicht mehr als 3 Essigsäurereste vorhanden sein, und das Kation der Base muß hiernach die folgende Zusammensetzung haben:

$$\left[Fe_2\begin{matrix}(CH_3.COO)_3\\(C_5H_5N)_2\end{matrix}\right].$$

Dies geht auch aus der Zusammensetzung des Permanganates hervor, welches als eine Doppelverbindung von 2 Mol. einer Base mit 2 Eisenatomen nur dann formuliert werden kann, wenn das Kation 3 Essigsäurereste enthält:

$$\left[Fe_2\begin{matrix}(CH_3.COO)_3\\(C_5H_5N)_2\\(OH)_2\end{matrix}\right]MnO_4 + \left[Fe_2\begin{matrix}(CH_3.COO)_3\\(C_5H_5N)_2\\OH\end{matrix}\right](CH_3COO)_2.$$

Würde man dem Kation 4 Essigsäurereste zuschreiben, so würde diese Verbindung als eine solche von 1 Mol. des Permanganats mit 1 Mol. der Base erscheinen:

$$\left[Fe_2\begin{matrix}(CH_3.COO)_4\\(C_5H_5N)_2\\OH\end{matrix}\right]MnO_4 + \left[Fe\begin{matrix}(CH_3.COO)_4\\(C_5H_5N)_2\\OH\end{matrix}\right]OH,$$

was ganz unwahrscheinlich ist.

Hiernach sind das Acetat, das Jodid und das Rhodanid folgendermaßen zu formulieren:

$$\left[Fe_2\begin{matrix}(CH_3.COO)_3\\(C_5H_5N)_2\\OH\end{matrix}\right](CH_3COO)_2;\quad \begin{matrix}CH_3COO\\J\end{matrix};$$

$$\left[Fe_2\begin{matrix}(CH_3.COO)_3\\(C_5H_5N)_2\\OH\end{matrix}\right](CNS)_2 + \left[Fe_2\begin{matrix}(CH_3.COO)_3\\(C_5H_5N)_2\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}CH_3COO\\CNS\end{matrix} + 6H_2O.$$

---

[1]) Vergl. z. B. die von uns beobachtete Doppelverbindung zweier Acetate der Triferribase (Ztschr. f. anorg. Chem. **67**, 250 [1910]:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\OH\end{matrix}\right](CH_3COO)_2 + 3H_2O.$$

Ob in der Tat 3 oder weniger Essigsäurereste zum Kation zu rechnen sind, darüber kann nur die Feststellung der Zusammensetzung einer größeren Anzahl von Salzen Aufschluß geben.

Versuche, das Molekulargewicht des Jodids nach der Gefrierpunktsmethode in Phenol und Acetophenon zu bestimmen, führten nicht zum Ziele.

Das Acetat der Base scheidet sich aus einer ohne Erwärmung bereiteten Lösung des Monoacetates der Hexaacetato-triferribase in überschüssigem Pyridin aus. Durch Zusatz von Jodkalium, Rhodannatrium, Kaliumpermanganat zur konzentrierten wäßrigen Lösung des Acetates erhält man die betreffenden Salze in Form von pulverförmigen, mikrokrystallinischen Fällungen.

Die Farbe des Jodids und des Acetates ist braungelb, das Permanganat ist rosarot, das Rhodanid ist chokoladebraun. Die Salze sind in Wasser nicht schwer löslich. Die verdünnte wäßrige Lösung derjenigen mit farblosen Säuren ist gelbbraun, die konzentrierte Lösung des Jodids und Acetates ist rotbraun, diejenige des Rhodanids besitzt die Farbe einer verdünnten Eisenchloridlösung. Die Lösungen sämtlicher Salze reagieren sauer. Beim Kochen der wäßrigen Lösung der Salze scheiden sich basische Ferriacetate aus. Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur erleiden die Salze in wäßriger Lösung langsame Zersetzung, was man am Auftreten von Pyridingeruch erkennt. Ammoniak und Alkalien fällen sogleich Ferrihydroxyd. Der Komplex ist nicht sehr beständig. Verdünnte Salzsäure verwandelt das Acetat rasch in Eisenchlorid. Fügt man zur wäßrigen Lösung des Jodids Salzsäure, so wird Jod freigemacht; bei dieser prägnanten Reaktion wird der Eisen-pyridin-essigsäurekomplex zerstört, und das gebildete Eisenchlorid oxydiert den Jodwasserstoff. Entsprechend wird die wäßrige Lösung des Rhodanids durch Zusatz von Salzsäure tiefdunkelblutrot.

Eisenamminbasen sind bis jetzt nur wenige bekannt; es sind einmal die zur Hexamminreihe gehörenden Verbindungen vom Phenanthrolin und Dipyridyl, welche F. Blau[1]) erhalten hat:

$$[\overset{III}{Fe}(C_{12}H_8N_2)_3]_2(PtCl_6)_3, \text{ grün,}$$

$$[\overset{II}{Fe}(C_{10}H_8N_2)_3]Br_2 + 6H_2O, \text{ rot.}$$

Sodann hat Fr. Reitzenstein[2]) Pyridinverbindungen einiger Ferrosalze dargestellt, deren Konstitution aber nicht geklärt ist:

$$FeCl_2(SO_4).3C_5H_5N.2H_2O.$$

---

[1]) Monath. f. Chem. **19**, 658 [1898].

[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. **18**, 284 [1898].

Läßt man Pyridin auf die wäßrige Lösung des Monoacetates der Triferribase einwirken, so erhält man ein kupferrotes Acetat einer pyridinhaltigen Acetatoeisenbase, dessen Untersuchung noch aussteht.

Bei Einhaltung ganz bestimmter Konzentrationen wurde ferner ein pyridinhaltiges, sehr basisches, ausgezeichnet krystallisiertes Ferriacetat beobachtet, dem folgende Formel zukommt:

$$Fe_2O(OH)(CH_3.COO)_3.1\,C_5H_5N.$$

Es ist (durch Wasseraustritt aus 2 Hydroxylgruppen) anhydrisiert, wie dies von Weinland und Gußmann[1]) bei den basischen Fällungen, welche beim Kochen von Ferriacetatlösungen sich ausscheiden, auch beobachtet wurde.

Zu seiner Darstellung fügt man zu 30 ccm einer genau 12-prozentigen Lösung des Monoacetats der Hexaacetato-triferribase[2]) 5 g Pyridin in der Kälte und läßt bedeckt bei nicht mehr als + 15° stehen. Schon nach einem halben Tage (oder früher) beginnt die Krystallisation, welche dann rasch voranschreitet. Die Ausbeute ist sehr gut. Aus der Mutterlauge scheiden sich nach einiger Zeit amorphe Fällungen aus.

Die Verbindung bildet sehr schöne, tief dunkelrote, dem Kupfervitriol in der Form ähnliche Krystalle von bis 1 cm Durchmesser. Das Salz gibt schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft Pyridin ab, wobei die Krystalle ihren Glanz verlieren; sie sind nur in einer Atmosphäre von Pyridin beständig. Die Verbindung löst sich in Wasser reichlich mit roter Farbe. Die Lösung reagiert schwach sauer. Beim Kochen trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines braunroten Niederschlages von basischem Ferriacetat. Dagegen erträgt sie gelindes Erwärmen ohne Trübung. Neutralsalze (in nicht zu geringer Menge) fällen aus ihr schon bei gewöhnlicher Temperatur einen braunroten flockigen Niederschlag, der ebenfalls ein basisches Ferriacetat vorstellt. Salzsäure bildet sogleich Eisenchlorid. Ammoniak fällt Ferrihydroxyd. Die Verbindung ist außerdem löslich in Alkohol und in Pyridin.

Weiterere Untersuchungen werden zu zeigen haben, ob einer der Essigsäurereste eine andere Funktion besitzt als die anderen.

0.2827 g Sbst.: 0.1115 g Fe_2O_3. — 0.7033 g Sbst.: 0.4925 g $PtCl_6H_2.2\,C_5H_5N$. — 0.3427 g Sbst.: 12.76 ccm $^1/_5$-*n*. NaOH.

$Fe_2O(OH)(CH_3COO)_3.1\,C_5H_5N$.	Ber. Fe 27.32,	C_5H_5N 19.34,	CH_3COO 43.32.
	Gef. » 27.58,	» 19.49,	» 43.95.

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. **66**, 162 [1910].

[2]) Diese Berichte **42**, 3888 [1909].

Experimenteller Teil.

1. Acetat.

Wir gingen zur Darstellung des Acetats von dem aus Ferrihydroxyd und Eisessig dargestellten Monoacetat der Triferribase[1]) aus und benutzten nicht das leichter zugängliche, aus Natriumacetat und Eisenchlorid zu erhaltende Acetat[2]), weil dieses etwas chlorhaltig ist. Man übergießt 20 g davon mit etwa 50—60 g wasserfreiem Pyridin und läßt in verschlossenem Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Schütteln längere Zeit stehen. Man beobachtet, daß sich das Acetat zuerst löst, worauf bald die Abscheidung eines braungelben, pulverigen Niederschlags erfolgt, der das Acetat der Base vorstellt. Bei mehrstündigem Liegen im Vakuum über Schwefelsäure verliert es das anhängende Pyridin. Es bildet ein braungelbes Pulver, unter dem Mikroskop ebenso gefärbte, dicke, längliche, schiefwinklige, 4- und 6-seitige Platten.

0.4147 g Sbst.: 0.1191 g Fe_2O_3. — 0.1239 g Sbst.: 5.8 ccm N (22.5°, 711 mm). — 0.1643 g Sbst.: 0.2497 g CO_2.

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\ Fe_2(C_5H_5N)_2\\ OH\end{matrix}\right](CH_3COO)_2 \quad (581.9).$$

Ber. Fe 19.2, N 4.81, C 41.24.
Gef. » 20.1, » 5.06, » 41.45.

2. Jodid.

Man fügt zur wäßrigen, frisch dargestellten und in der Kälte bereiteten Lösung[3]) von 10 g Acetat in 30 ccm Wasser 4 ccm einer in der Kälte gesättigten Jodkaliumlösung. Das Jodid scheidet sich sogleich als braungelber, pulvriger Niederschlag aus.

Braungelbes, geruchloses Pulver, unter dem Mikroskop sehr kleine Stäbchen.

0.2225 g Sbst.: 0.0556 g Fe_2O_3. — 0.2055 g Sbst.: 0.0749 g AgJ. — 0.2926 g Sbst.: 0.1063 g AgJ. — 0.1722 g Sbst.: 6.6 ccm N (17°, 733 mm). — 0.2784 g Sbst: 8.45 ccm $^1/_5$-*n*. NaOH[4]).

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\ Fe_2(C_5H_5N)_2\\ OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}CH_3COO\\ J\end{matrix} \quad (649.8).$$

Ber. Fe 17.19, N 4.31, CH_3COO 36.32, J 19.50.
Gef. » 17.5, » 4.49, » 35.8, » 19.70, 19.64.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 3888 [1909].

[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. **67**, 250 [1910].

[3]) Da die wäßrige Lösung der Salze beim Stehen Zersetzung erleidet, muß zur Darstellung aller Salze die Lösung frisch bereitet werden.

[4]) Essigsäurebestimmung, vergl. diese Berichte **42**, 3888 [1909].

3. Rhodanid.

Man fügt zur wäßrigen Lösung von 10 g Acetat in 60 ccm Wasser etwa 8 ccm einer gesättigten Rhodannatriumlösung. Das Salz scheidet sich sogleich aus. Es bildet ein chokoladebraunes Pulver, unter dem Mikroskop kleine Stäbchen.

0.2547 g Sbst.: 0.0647 g Fe_2O_3. — 0.5655 g Sbst.: 13.57 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$. — 0.1310 g Sbst.: 9.2 ccm N (24°, 711 mm). — 0.1348 g Sbst.: 0.1655 g CO_2.

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\ Fe_2(C_5H_5N)_2\\ OH\end{matrix}\right](CNS)_2 + \left[\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\ Fe_2(C_5H_5N)_2\\ OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}CH_3COO\\ CNS\end{matrix} + 6H_2O\ (1269).$$

Ber. Fe 17.60, N 7.72, CNS 13.73. CH_3COO 32.53.
Gef. » 17.77, » 7.55, » 13.94, » 31.9.

4. Permanganat.

Man setzt zur wäßrigen Lösung von 10 g Acetat in 40 ccm Wasser 30 ccm einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung. Die Abscheidung des Salzes erfolgt rasch. Rosarotes Pulver, unter dem Mikroskop kleine Stäbchen.

0.3575 g Sbst.: 0.0976 g Fe_2O_3. — 0.3342 g Sbst. lieferten bei der Titration mit Ferrosulfat und Permanganat 0.0120 g O. — 0.3225 g Sbst.: 0.3217 g $PtCl_6H_2.2C_5H_5N$.

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\ Fe_2(C_5H_5N)_2\\ (OH)_2\end{matrix}\right]MnO_4 + \left[\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\ Fe_2(C_5H_5N)_2\\ OH\end{matrix}\right](CH_3COO)_2\ (1181.7).$$

Ber. Fe 18.90, C_5H_5N 26.76, MnO_4 10.1.
Gef. » 19.09, » 26.10, » 10.21.

Tübingen, 30. Juni 1910.

---

337. S. Tanatar: Über Percarbonate.

[Erwiderung an Hrn. E. H. Riesenfeld.]

(Eingegangen am 8. Juli 1910.)

In meiner Bemerkung[1]) zur Abhandlung der HHrn. E. H. Riesenfeld und B. Reinhold[2]): »Die Existenz echter Percarbonate und ihre Unterscheidung von Carbonaten mit Krystallwasserstoffsuperoxyd« habe ich behauptet, daß die Verfasser nicht beachtet hätten, daß Jodlösung von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Natriumcarbonat rasch entfärbt wird, und daß die Ausscheidung von Jod aus Jodkalium von der Hydroxylionenkonzentration abhängt. In der Er-

[1]) Diese Berichte **43**, 127 [1910]. [2]) Diese Berichte **42**, 4377 [1909].

widerung[1]) auf meine Bemerkung behauptet Hr. Riesenfeld, daß dieser Umstand berücksichtigt worden sei. Zum Beweise zitiert er die Worte der ersten Abhandlung, in der stehen soll: »Wenn man zur Verringerung der Alkalität der Lösungen Chlorammonium (1—5 g für 100 ccm Lösung und 0.2 g Carbonat) hinzufügt.« An der zitierten Stelle[2]) sind aber die Worte »und 0.2 g Carbonat« nicht vorhanden, so daß man nicht wissen konnte, daß die Verfasser den Einfluß von Carbonat auf die Reaktion von Kaliumpercarbonat auf Jodkalium untersucht haben[3]). Weiter widerlegt Hr. Riesenfeld meine Einwände durch neue Versuche, bei denen aber meine Einwände berücksichtigt sind: er untersucht die Reaktion des Kaliumpercarbonats und Natriumpercarbonats auf Jodkalium bei gleichen Alkalinitätsgraden der Lösungen und findet, daß er seine These aufrecht halten kann, wenn auch in etwas vermindertem Grade.

In meiner Bemerkung habe ich keine eigenen Untersuchungen der in der Rede stehenden Reaktion angeführt und habe nur eine andere Interpretation der von HHrn. Riesenfeld und Reinhold gemachten Beobachtungen vorgeschlagen. Jetzt habe ich die Versuche von Riesenfeld wiederholt; ich kann seine Beobachtungen im ganzen bestätigen: bei gleicher Alkalinität der Lösungen scheidet Kaliumpercarbonat aus Jodkalium mehr Jod aus als Natriumpercarbonat. Doch bleibe ich der Meinung, daß die Reaktion auf Jodkalium nicht als Grundlage zur Entscheidung der Frage über die Konstitution der bekannten Percarbonate und anderer ähnlicher Verbindungen dienen kann.

Erstens scheidet nur festes Kaliumpercarbonat Jod aus. Das gelöste Salz wirkt 5 Minuten nach der Lösung (bei 18°) wie Natriumpercarbonat: die Jodausscheidung ist gering (0.7—1.1 ccm $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$ bei 1 Millimol Na_2CO_3 und 1 Millimol $K_2C_2O_6$). Frisch gelöstes Kaliumpercarbonat wirkt fast wie festes. Kaliumpercarbonat wird also nicht momentan hydrolysiert und in Bicarbonat und Wasserstoffsuperoxyd zersetzt.

Es muß demnach die jodausscheidende Wirkung des Kaliumpercarbonats viel schneller vor sich gehen als seine Hydrolyse, denn sobald in der Lösung Hydroperoxyd vorhanden ist, entfärbt sich die Jodlösung.

1 Millimol Na_2CO_3 + 1 Millimol $K_2C_2O_6$ bewirkt eine starke Jodausscheidung (12.1 ccm $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$). Bei Zusatz von $^1/_2$ Millimol H_2O_2 oder der Lösung von $^1/_2$ Millimol $K_2C_2O_6$ entfärbt sich

[1]) Diese Berichte **43**, 566 [1910]. [2]) Diese Berichte **42**, 4381 [1909].

[3]) Die Hinzugabe von Salmiak verwickelt die Sache außerordentlich, da viele Nebenreaktionen möglich sind.

die Lösung fast vollständig (bis 0.7 ccm $Na_2S_2O_3$). Bei gleicher Konstitution des Kalium- und Natrium-percarbonats kann also der Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen Jodkalium darin liegen, daß bei dem einen Salze die Geschwindigkeit der Hydrolyse größer ist als die Geschwindigkeit der Jodausscheidung und bei dem anderen Salze das Umgekehrte der Fall ist. Natriumperborat, bei dem man keinen Grund hat, es als Krystallwasserstoffsuperoxydverbindung zu betrachten, wirkt auf Jodkalium ebenso wie Natriumpercarbonat, weil wahrscheinlich auch bei diesem Salze die Geschwindigkeit der Hydrolyse größer ist als die Reaktion der Jodausscheidung.

Die Hauptsache aber, die Hr. Riesenfeld nicht berücksichtigt hat, besteht darin, daß mit einem Mol Natriumpercarbonat ($Na_2CO_3 + {}^1/_2 H_2O_2$) $^1/_2$ Mol Hydroperoxyd von vornherein in die Lösung eingeführt wird und dies die Jodausscheidung verhindert, was folgender Versuch beweist: 1 Millimol Na_2CO_3, 1 Millimol festes $K_2C_2O_6$ und gleich darauf oder vordem $^1/_2$ Millimol H_2O_2 bewirken nur eine schwache Jodausscheidung (0.9 ccm $Na_2S_2O_3$ anstatt 12.1 ccm, d. h. fast ebensoviel wie Natriumpercarbonat allein).

Auf Grund der angeführten Beobachtungen glaube ich, daß eine Reaktion zur sicheren Unterscheidung der Persalze von Krystallhydroperoxydverbindungen noch nicht aufgefunden ist.

Odessa, Chem. Laboratorium der Universität, $\frac{\text{22. Juni}}{\text{5. Juli}}$ 1910.

---

338. Emil Abderhalden und Akikazu Suwa: Synthese von Polypeptiden. Derivate der Pyrrolidon-Carbonsäure.

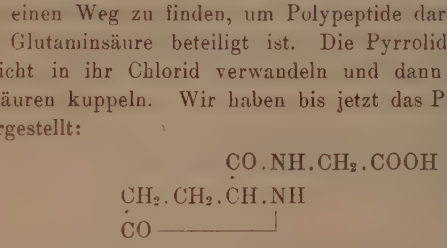
[Aus dem Physiologischen Institute der Tierärztlichen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 2. Juli 1910.)

Mit der folgenden Untersuchung verfolgten wir einen doppelten Zweck. Einmal interessierte uns das Verhalten von Polypeptiden, an deren Aufbau Pyrrolidon-carbonsäure beteiligt ist, an und für sich. Nach mancherlei Beobachtungen halten wir es nicht für ausgeschlossen, daß die genannte Säure im Eiweis enthalten ist. Ihr Nachweis war bis jetzt nicht möglich, weil sie bei den angewandten Isolierungsmethoden aufgespalten wird und als Glutaminsäure zum Nachweis gelangt. Es sind im hiesigen Institute Untersuchungen im Gange, um die Frage nach dem Vorkommen von Pyrrolidoncarbonsäure unter den Spaltprodukten der Proteine eindeutig zu entscheiden. Die Kenntnis der Eigenschaften von Polypeptiden, an deren

Aufbau die genannte Säure beteiligt ist, dürfte die Isolierung analoger Verbindungen unter den Abbauprodukten der Proteine erleichtern. An ihnen lassen sich die Bedingungen studieren, unter denen eine totale Hydrolyse ohne Überführung in Glutaminsäure möglich ist. Auch das Verhalten derartiger Polypeptide im Tierorganismus und gegenüber Fermenten wird von Interesse sein. Vielleicht ergeben sich Beziehungen zwischen der Glutaminsäure, der Pyrrolidoncarbonsäure und der Pyrrolidincarbonsäure. Es ist nicht ohne Interesse, daß in den Proteinen die beiden letzteren Aminosäuren in sehr vielen Fällen ein gewisses Abhängigkeitsverhältnis in den Mengen, in denen sie vorkommen, zeigen. Die Proteine, die viel Glutaminsäure aufweisen, enthalten fast ausnahmslos auch auffallend viel Pyrrolidincarbonsäure und umgekehrt. Wie schon betont, ist es noch ungewiß, ob die isolierte Glutaminsäure primär im Protein enthalten ist oder nicht vielmehr zum Teil wenigstens aus Pyrrolidoncarbonsäure sich gebildet hat.

Unsere Untersuchung hatte noch einen anderen Zweck. Wir suchten einen Weg zu finden, um Polypeptide darzustellen, an deren Aufbau Glutaminsäure beteiligt ist. Die Pyrrolidoncarbonsäure läßt sich leicht in ihr Chlorid verwandeln und dann mit verschiedenen Aminosäuren kuppeln. Wir haben bis jetzt das Pyrrolidonyl-glycin dargestellt:



Diese Verbindung läßt sich wieder in ihr Chlorid verwandeln. Es unterliegt keinem Zweifel, daß sie sich auch aufspalten und in Glutaminyl-glycin überführen läßt. Letztere Verbindung kann an der Aminogruppe weitergekuppelt werden. Wir haben jedenfalls die Möglichkeit, die Glutaminsäure in mannigfaltiger Weise mit verschiedenen Aminosäuren zu kombinieren.

Die folgenden Versuche sind mit racemischer Pyrrolidoncarbonsäure durchgeführt worden. Wir hatten diese durch Erhitzen von aus Gliadin gewonnener Glutaminsäure dargestellt. Es soll an anderer Stelle über das Verhalten der Glutaminsäure beim Erhitzen berichtet werden. Erwähnt sei nur, daß, wie bereits Menozzi und Appiani[1]) beobachtet haben, beim Erhitzen auf ca. 150° eine optisch-aktive Pyrrolidoncarbonsäure erhalten wird. Wir werden unsere Versuche mit dieser wiederholen und versuchen, zu optisch-aktiven Polypeptiden zu gelangen.

---

[1]) A. Menozzi und G. Appiani: Sopra alcuni derivati dell' acido glutamico acidi piroglutammici e piroglutammidi. Gazz. chim. Ital. **24**, 1 [1894].

Experimenteller Teil.

Überführung der Pyrrolidon-carbonsäure in ihr Chlorid mit Phosphorpentachlorid.

10 g fein gepulverte Pyrrolidoncarbonsäure werden mit 100 ccm Acetylchlorid übergossen. Zu dem auf 0° abgekühlten Gemisch gaben wir 16 g Phosphorpentachlorid. Nun wurde 3 Stunden bei Zimmertemperatur auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Dann wurde das Chlorid in dem für diese Zwecke von Emil Fischer konstruierten Apparat abgesaugt, mit Acetylchlorid gewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute an rohem Chlorid betrug 10 g.

10 g nicht weiter gereinigtes Pyrrolidonylchlorid setzten wir ganz allmählich zu einer Lösung von 16 g Glykokollester in 50 ccm Chloroform. Während der ganzen Operation wurde mit Kältemischung gekühlt. Schließlich schüttelten wir das Gemisch noch eine Stunde bei Zimmertemperatur auf der Schüttelmaschine. Es erfolgte bald Abscheidung von Glykokollesterchlorhydrat. Von diesem wurde abfiltriert. Die Mutterlauge engten wir unter vermindertem Druck ein. Es erfolgte Abscheidung rein weißer Nadeln. Ihre Menge betrug 2 g. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schmolzen sie bei 132° (korr. 134°). Sie zeigten die Zusammensetzung des Pyrrolidonyl-glycinesters.

0.1540 g Sbst.: 0.2835 g CO_2, 0.0906 g H_2O. — 0.1152 g Sbst.: 10.95 ccm $^1/_{10}$-*n*. Schwefelsäure.

$C_9H_{14}N_2O_4$ (214.13). Ber. C 50.44, H 6.58, N 13.08.
Gef. » 50.21, » 6.58, » 13.31.

Überführung der Pyrrolidoncarbonsäure in ihr Chlorid mit Thionylchlorid.

10 g fein gepulverte Pyrrolidoncarbonsäure wurden mit 30 g Thionylchlorid auf 45—50° erwärmt. Die Reaktion ist eine sehr lebhafte. Die Lösung färbt sich dunkelbraun. Nach 20 Minuten verdampften wir die Lösung unter vermindertem Druck bei Zimmertemperatur bis zur Trockne. Den Rückstand nahmen wir in Chloroform auf und verdampften wieder zur Trockene. Diesen Prozeß wiederholten wir noch 3-mal. Nun nahmen wir das Pyrrolidonylchlorid in Chloroform auf und kuppelten es in der vorher geschilderten Weise mit Glykokollester. Die angewandten Mengen waren die gleichen, wie oben. Die Ausbeute an reinem Pyrrolidonyl-glycinester betrug 8 g.

0.1194 g Sbst.: 11.2 ccm $^1/_{10}$-*n*. Schwefelsäure.

$C_9H_{14}N_2O_4$ (214.13). Ber. N 13.08. Gef. N 13.14.

Der Pyrrolidonyl-glycinester löst sich leicht in Wasser und heißem Alkohol und in Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol und in Benzol. In heißem Essigäther ist er löslich, unlöslich in Äther.

Hydrolyse des Pyrrolidonyl-glycinesters.

1.727 g Substanz wurden mit 6 ccm rauchender Salzsäure 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann dampften wir das Hydrolysat unter vermindertem Druck auf ein kleines Volumen ein. Nach einigem Stehen auf Eis erfolgte bald Abscheidung von Glutaminsäure-chlorhydrat. Seine Menge betrug 1.32 g. (Ber. 1.41 g.) Die Mutterlauge des Glutaminsäure-hydrochlorates verdampften wir völlig zur Trockne und veresterten den Rückstand in der gewohnten Weise zur Abscheidung des Glykokollesterchlorhydrates. Wir gewannen 1.0 g davon. (Ber. 1.07 g.) Schmp. 144°.

Darstellung von Pyrrolidonyl-glycin aus Pyrrolidonyl-glycinester.

2 g reiner Pyrrolidonyl-glycinester wurden 2 Stunden mit 10 ccm *n*-Natronlauge geschüttelt. Dann wurde mit 10 ccm *n*-Salzsäure neutralisiert. Nun dampften wir die Flüssigkeit unter vermindertem Druck bis zum Syrup ein. Dieser wurde in absolutem Alkohol gelöst und vom Kochsalz abfiltriert. Beim Einengen der alkoholischen Lösung schieden sich mikroskopisch feine Nädelchen vom Schmp. 165° (korr. 168°) aus. Ausbeute 1 g.

0.1709 g Sbst.: 0.2807 g CO_2, 0.0865 g H_2O. — 0.1234 g Sbst.: 13.4 ccm $^1/_{10}$-*n*. Schwefelsäure.

$C_7H_{10}N_2O_4$ (186.10). Ber. C 45.14, H 5.41, N 15.06.
Gef. » 44.80, » 5.66, » 15.21.

Das Dipeptid löst sich leicht in Wasser und heißem absolutem Alkohol und in heißem Essigäther, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform.

Kupfersalz des Pyrrolidonyl-glycins. 2 g Substanz wurden in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Kupferoxyd gekocht. Nach erfolgter Filtration wurde stark eingeengt. Aus der tief blau gefärbten Lösung schied sich das Kupfersalz amorph ab. Mit Alkohol erhielten wir Ausfällung eines grünblau gefärbten Pulvers. Es wurde in kochendem Methylalkohol aufgenommen. Beim Einengen und Abkühlen schied sich das Kupfersalz in blaugrün gefärbten Lamellen ab. Es ließ sich keine Krystallstruktur mit Sicherheit feststellen. Das so bereitete Kupfersalz ist hygroskopisch.

0.1228 g Sbst. verloren, auf 120° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, 0.0093 g Wasser. — 0.2038 g Sbst. gaben 0.0349 g CuO.

$(C_7H_9N_2O_4)_2Cu + 2H_2O$ (409.81). Ber. Cu 13.54, H_2O 7.66.
Gef. » 13.68, » 7.53.

Wir haben versucht, das Pyrrolidonyl-glycin in Glutaminyl-glycin überzuführen. Die ersten Versuche führten zu einem Gemisch beider Verbindungen. Wir haben den Ester des ersteren Dipeptids

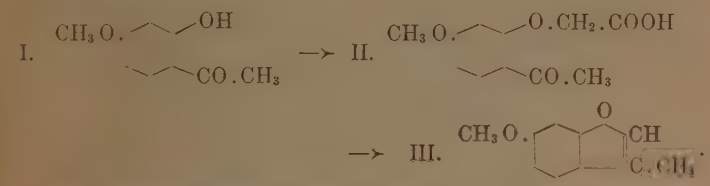
auch direkt mit Natronlauge resp. Baryt behandelt. Das entstandene Produkt gab Analysenzahlen, die dem Glutaminyl-glycin sehr nahe standen. Mehr Erfolg scheint die Aufspaltung mit alkoholischer Salzsäure zu haben. Über das letztere Dipeptid, sowie über weitere Pyrrolidoncarbonsäure resp. Glutaminsäure enthaltende Polypeptide soll bald berichtet werden.

---

339. A. v. Graffenried und St. v. Kostanecki: Zur Kenntnis der Cumarongruppe.

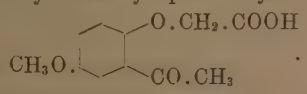
(Eingegangen am 2. Juli 1910.)

Vor kurzem haben Kostanecki und Tambor[1]) gezeigt, daß das Päonol (I) sich durch Einwirkung von Bromessigester leicht in die 5-Methoxy-2-acetylphenoxyessigsäure (II) überführen läßt, welch letztere dann beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat in das 5-Methoxy-2-methyl-cumaron (III) übergeht.



Auf demselben Wege haben wir auch aus Chinacetophenon-monoalkyläthern und Gallacetophenon-dimethyläther die entsprechenden Methoxycumarone erhalten.

4-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure,

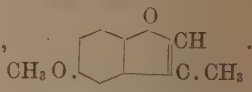


In eine alkoholische Lösung von 0.5 g metallischem Natrium wurden 4 g Chinacetophenon-mono-methyläther und 4 g Bromessigsäureäthylester eingetragen. Nach 12-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade setzt man 2 g gepulvertes Kalihydrat hinzu und erhitzt das Gemisch noch eine Stunde, um den gebildeten 4-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäureäthylester zu verseifen. Der über-

[1]) Diese Berichte **42**, 901 [1909].

schüssige Alkohol wird alsdann durch Erwärmen auf dem Wasserbade verdampft und zu dem in Wasser gelösten Rückstand Salzsäure hinzugegeben. Den erhaltenen Niederschlag filtriert man ab, löst ihn in wenig Natronlauge und leitet Kohlendioxyd ein. Hierdurch wird der Chinacetophenonmonoäthyläther in Freiheit gesetzt und kann durch Ausschütteln mit Äther beseitigt werden. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt die 4-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure aus, welche aus heißem Wasser in breiten Nadeln vom Schmp. 144—145° krystallisiert.

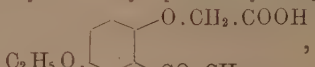
$C_{11}H_{12}O_5$. Ber. C 58.93, H 5.36.
Gef. » 59.10, » 5.37.

4-Methoxy-2-methyl-cumaron, 

Wenn man ein Gemisch von 4-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure (1 Teil), Essigsäureanhydrid (10 Teile) und wasserfreiem Natriumacetat (3 Teile) eine halbe Stunde lang kocht, alsdann Wasser und Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zusetzt und durch die Flüssigkeit einen Strom von Wasserdämpfen leitet, so geht mit den letzteren ein Öl über, welches ausgeäthert, über Chlorcalcium getrocknet und schließlich destilliert wird. Man erhält so ein farbloses, aromatisch riechendes Öl, welches unter einem Druck von 706 mm bei 245° siedet. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange gefärbt und fluoresciert grünlich, auf Zusatz von Eisenchlorid färbt sie sich violettrot.

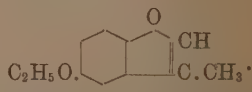
$C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 74.07, H 6.17.
Gef. » 74.14, » 6.32.

Die aus dem Chinacetophenonmonoäthyläther dargestellte

4-Äthoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure, 

krystallisiert aus heißem Wasser in Nadeln, welche bei 138—139° schmelzen.

$C_{12}H_{14}O_5$. Ber. C 60.50, H 5.88.
Gef. » 60.10, » 6.24.

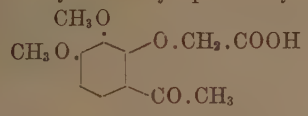
4-Äthoxy-2-methyl-cumaron, 

Farbloses Öl, welches unter einem Druck von 718 mm bei 257° siedet und sich gegenüber konzentrierter Schwefelsäure wie das 4-Methoxy-2-methyl-cumaron verhält.

$C_{11}H_{12}O_2$. Ber. C 75.00, H 6.82.
Gef. » 74.65, » 7.14.

In ganz analoger Weise haben wir auch aus dem Gallacetophenondimethyläther die

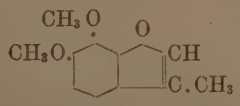
5.6-Dimethoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure,



erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser und dann aus verdünntem Alkohol stellt sie feine Nadeln vom Schmp. 104—106° vor.

$C_{12}H_{14}O_6$. Ber. C 56.69, H 5.51.
Gef. » 56.68, » 5.77.

Das 5.6-Dimethoxy-2-methylcumaron,



bildet ein aromatisch riechendes Öl, welches bei einem Druck von 702 mm bei 278—279° siedet. Reine, konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit oranger Farbe auf; bei Zusatz von Eisenchlorid wird diese Lösung violett, dann blau und schließlich grün.

$C_{11}H_{12}O_3$. Ber. C 68.75, H 6.25.
Gef. » 68.44, » 6.45.

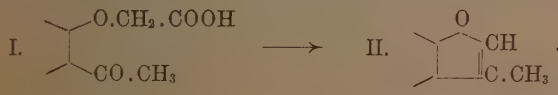
Bern, Universitätslaboratorium.

---

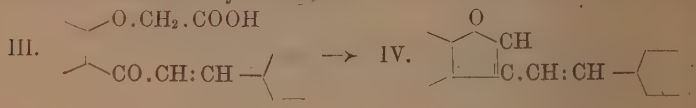
340. J. Abelin und St. v. Kostanecki: Über einige Derivate des 2-Styryl-cumarons.

(Eingegangen am 2. Juli 1910.)

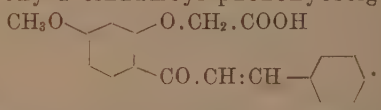
Die Beobachtung, daß die *o*-Acetyl-phenoxyessigsäuren (I) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat glatt in 2-Methylcumarone (II) übergehen, veranlaßte uns, die Synthese komplizierter gebauter Cumaronderivate auf demselben Wege zu versuchen.



Wir ließen auf verschiedene *o*-Acetyl-phenoxyessigsäuren Aldehyde einwirken und erhitzten die erhaltenen Chalkonderivate (*o*-Cinnamoyl-phenoxyessigsäuren) III (1 Teil) mit Essigsäureanhydrid (10 Teile) und entwässertem Natriumacetat (3 Teile). Nach einer halben Stunde wurde das Gemisch erkalten gelassen, dann mit Wasser versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Nach der Zersetzung der Hauptmenge des Essigsäureanhydrids erstarrten die gebildeten 2-Styryl-cumarone (IV) zu einer Krystallmasse und ließen sich leicht aus Alkohol umkrystallisieren:



5-Methoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure,



Eine Lösung von 1.7 g Benzaldehyd (1 Mol.) und 4 g 5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure [1]) (1 Mol.) in 30 ccm Alkohol wird allmählich mit Natronlauge (14 g Natronhydrat in 130 ccm Wasser) versetzt und einige Zeit sich selbst überlassen. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheidet sich die entstandene 5-Methoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure ölig aus, erstarrt aber bald und kann aus Alkohol umkrystallisiert werden. Man erhält so fast weiße, lange Tafeln oder Spieße vom Schmp. 166—167°, welche sich in verdünnter Natronlauge farblos lösen. Beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure färben sie sich schwach orange und gehen mit gelber Farbe in Lösung.

$C_{18}H_{16}O_5$. Ber. C 69.23, H 5.12.
Gef. » 68.98, » 5.53.

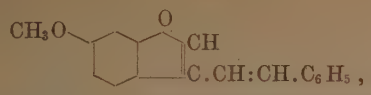
Versetzt man eine alkoholische Lösung der eben beschriebenen Säure mit einigen Tropfen starker Salzsäure und kocht das Gemisch etwa eine halbe Stunde, so resultiert ein in Alkali unlöslicher Körper, der sich bei der Analyse als der 5-Methoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäureäthylester erwies. Er bildet weiße Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 89° und wird durch Erwärmen mit alkoholischem Alkali leicht verseift. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat bleibt er unverändert.

$C_{20}H_{20}O_5$. Ber. C 70.58, H 5.87.
Gef. » 70.22, » 6.07.

---

[1]) Kostanecki und Tambor, diese Berichte **42**, 901 [1909].

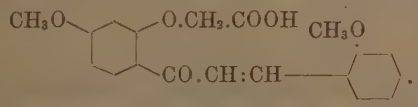
Das 5-Methoxy-2-styryl-cumaron,



krystallisiert aus Alkohol in breiten, farblosen Nadeln, welche bei 77—78° schmelzen und sich beim Benetzen mit konzentrierter Schwefelsäure hellrot färben, während ihre Lösung orange gefärbt erscheint.

$C_{17}H_{14}O_2$. Ber. C 81.60, H 5.60.
Gef. » 81.58, » 5.88.

5.2'-Dimethoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure,



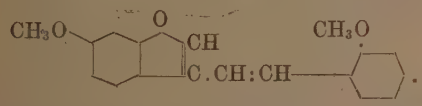
Bei der Kondensation der 5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure mit Salicylaldehydmethyläther erhält man die 5.2'-Dimethoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure, welche in verdünnter Natronlauge mit schwach gelblicher Farbe löslich ist und von konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe aufgenommen wird. Sie krystallisiert bei langsamem Erkalten ihrer alkoholischen Lösung in gelben Prismen, bei raschem Abkühlen hingegen in weißen Nadeln, welche beim Trocknen zu einem gelben Pulver zerfallen. Schmp. 128°.

$C_{19}H_{18}O_6$. Ber. C 66.66, H 5.26.
Gef. » 66.61, » 5.53.

Durch kurzes Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure wird diese Säure leicht esterifiziert. Der erhaltene Äthylester krystallisiert aus Alkohol in weißen Spießen vom Schmp. 111°.

$C_{21}H_{22}O_6$. Ber. C 63.10, H 5.94.
Gef. » 67.95, » 5.91.

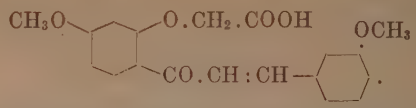
5.2'-Dimethoxy-2-styryl-cumaron,



Rhombische Täfelchen (aus Alkohol) vom Schmp. 75°, deren Lösung in konzentrierter Schwefelsäure rot gefärbt ist und eine sehr schwache, grünliche Fluorescenz besitzt.

$C_{18}H_{16}O_3$. Ber. C 77.14, H 5.71.
Gef. » 76.90, » 5.97.

5.3'-Dimethoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure,



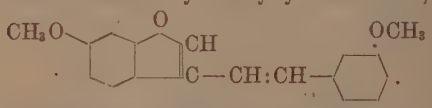
Das durch Paarung des *m*-Methoxybenzaldehyds mit 5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure dargestellte Produkt krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln oder zusammengewachsenen, dicken Kryställchen, welche bei 142—143° schmelzen und deren Lösung in verdünnter Natronlauge fast farblos ist. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rot und ergeben eine gelbe Lösung.

$C_{19}H_{18}O_6$. Ber. C 66.66, H 5.26.
Gef. » 66.34, » 5.33.

Der in üblicher Weise dargestellte Äthylester dieser Säure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Blättchen vom Schmp. 96°.

$C_{21}H_{22}O_6$. Ber. C 68.10, H 5.94.
Gef. » 67.85, » 6.01.

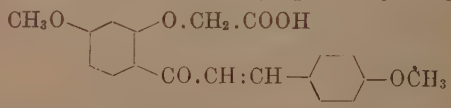
5.3'-Dimethoxy-2-styryl-cumaron,



Blätter oder Nadeln (aus Alkohol), welche bei 120—121° schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Kryställchen rot und nimmt sie mit oranger Farbe auf.

$C_{18}H_{16}O_3$. Ber. C 77.14, H 5.71.
Gef. » 76.80, » 5.70.

5 4'-Dimethoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure,



(aus Anisaldehyd + 5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure).

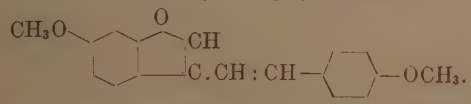
Lange, zusammengewachsene, dicke Kryställchen (aus Alkohol) vom Schmp. 162—163°, welche von verdünnter Natronlauge mit schwach grünlichgelber Farbe aufgenommen werden. Von konzentrierter Schwefelsäure werden die Krystalle rot gefärbt, während ihre Lösung gelb gefärbt erscheint und eine schwach grünliche Fluorescenz zeigt.

$C_{19}H_{18}O_6$. Ber. C 66.66, H 5.26.
Gef. » 66.28, » 5.45.

Der 5.4'-Dimethoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure-äthylester bildet sehr schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 117°.

$C_{21}H_{22}O_6$. Ber. C 68.10, H 5.94.
Gef. » 67.81, » 5.99.

5.4'-Dimethoxy-2-styryl-cumaron,

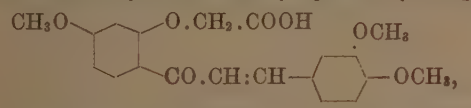


Diese Verbindung krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln, welche bei 126° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit hochroter Farbe und grünlicher Fluorescenz aufgenommen werden.

$C_{18}H_{16}O_3$. Ber. C 77.14, H 5.71.
Gef. » 77.01, » 6.04.

Schließlich hat noch Frl. H. Japhé die Einwirkung von Veratrumaldehyd auf 5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure studiert. Die erhaltene

5.3'.4'-Trimethoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure,



krystallisiert aus Alkohol in Blättchen, welche bei 175° schmelzen und sich in verdünnter Natronlauge mit grünlichgelber Farbe lösen. Beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen dunkelrot und liefern eine gelblichrot gefärbte Lösung.

$C_{20}H_{20}O_7$. Ber. C 64.51, H 5.37.
Gef. » 64.13, » 5.76.

Der Äthylester dieser Säure bildet sehr schwach gelbliche Blättchen vom Schmp. 129—130° (aus Alkohol).

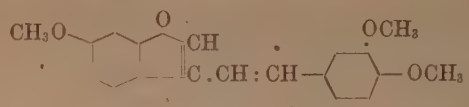
$C_{22}H_{24}O_7$. Ber. C 66.00, H 6.00.
Gef. » 65.95, » 6.05.

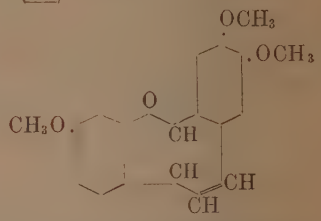
5.3'.4'-Trimethoxy-2-styryl-cumaron (Formel V).

Farblose Nadeln (aus Alkohol), welche bei 106° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe lösen.

$C_{19}H_{18}O_4$. Ber. C 73.54, H 5.80.
Gef. » 73.24, » 6.03.

Wir haben mit diesem Cumaronderivat zahleiche Versuche angestellt, um es unter Schließung eines Naphthalinkerns:

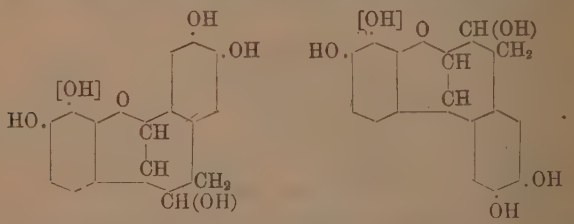
V. 

VI. 

in ein Trimethoxy-dihydro-isobrasan (Formel IV) überzuführen, welche Verbindung für die Chemie des Brasilins[1]) ein größeres Interesse besitzen würde, indessen gelang uns dieser Ringschluß bisher nicht.

Bern, Universitätslaboratorium.

[1]) Es erschien uns in letzter Zeit wünschenswert, die Frage zu diskutieren, ob das Brasilin [resp. Hämatoxylin] nicht Abkömmlinge eines Isobrasans seien, so daß ihnen die folgenden Formeln zukommen würden:



Diese Formeln würden mit den bekannten Tatsachen über intramolekulare Wasserabspaltung nicht im Widerspruch stehen, da die relative Beständigkeit des angelagerten Wassermoleküls im alicyclischen Tetrahydro-β-naphthol von Bamberger und Lodter (diese Berichte **23**, 205 [1890] experimentell festgestellt worden ist. Wir konnten bisher jedoch auf keinem Wege einen präformierten Naphthalinkern im Brasilin oder Hämatoxylin nachweisen.

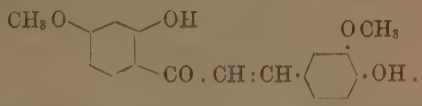
341. J. Miłobędzka, St. v. Kostanecki und V. Lampe: Zur Kenntnis des Curcumins.

(Eingegangen am 2. Juli 1910.)

Nach unseren Arbeiten über gelbe und orangerote Farbstoffe scheint uns möglich zu sein, bei der Untersuchung eines noch unbekannten, stickstofffreien, gelben oder orangeroten Farbstoffs mit einiger Wahrscheinlichkeit a priori die Frage zu beantworten, welchen Chromophor der betreffende Farbstoff enthalten dürfte. Beim Curcumin z. B. muß sofort die große Ähnlichkeit dieses Farbstoffs mit den Oxychalkonen auffallen, so daß die Vermutung berechtigt erscheint, das Curcumin enthalte als Chromophor die Atomgruppierung CO.C:C und zwar beide Einzelchromophore streptostatisch, oder CO cyclostatisch und C:C streptostatisch [1]).

Zum näheren Vergleich haben wir zunächst einige Oxychalkone aus Vanillin dargestellt, da dieses bei unvollständiger Oxydation des Curcumins mit Kaliumpermanganat von Jackson und Menke [2]) isoliert worden ist. Die erhaltenen Verbindungen ähneln dem Curcumin, wenn sie auch seine charakteristische Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle anzufärben, nicht teilen.

4'.3-Dimethoxy-2'.4-dioxy-chalkon,



Während Veratrumaldehyd sich sehr leicht mit Päonol paaren läßt, geht die Reaktion mit Vanillin viel träger vor sich. Folgende Vorschrift hat uns gute Dienste geleistet. Eine kochend heiße Lösung von 6 g Päonol und 2.5 g Vanillin in 15 ccm Alkohol wird mit 20 g heißer, 50-proz. Natronlauge versetzt und etwa 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Ansäuern der erkalteten, roten Lösung erhielten wir ein Öl, welches in der Winterkälte zu gelben Krystallen bald erstarrte. Sie wurden auf Porzellan abgepreßt und zuerst aus Benzol-Ligroin, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so prismatische, gelbe Nadeln vom Schmp. 142—143°, welche beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure rot gefärbt werden

[1]) Vergl. Kostanecki und Zwayer, Über die Funktion des Doppelchromophors CO.C:C, diese Berichte **41**, 1336 [1908].

[2]) Amer. Chem. Journ. **4**, 77 [1882]. Dieser Befund stand im Einklang mit der im Hlasiwetzschen Laboratorium von Kachler (diese Berichte **3**, 716 [1870]) konstatierten Tatsache, daß bei anhaltendem Schmelzen des Curcumins mit Kalihydrat Protocatechusäure auftritt.

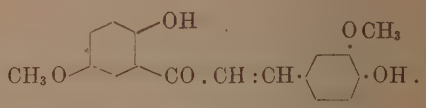
und mit oranger Farbe in Lösung gehen. Von verdünnter Natronlauge werden sie mit oranger Farbe aufgenommen. Beim Ausfärben auf den Scheurerschen Streifen erhält man nur auf einigen — Zirkon-, Beryllium-, Uran-, Kupferbeize — nennenswerte Färbungen, während das Curcumin ziemlich viele Beizen deutlich anfärbt.

$C_{17}H_{16}O_5$. Ber. C 68.00, H 5.33.
Gef. » 67.60, » 5.34.

Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat läßt sich dieser Farbstoff acetylieren. Die entstandene Diacetylverbindung krystallisiert aus Alkohol in schwach gelben Prismen vom Schmp. 155°.

$C_{21}H_{20}O_7$. Ber. C 65.62, H 5.20.
Gef. » 65.74, » 4.98.

5'.3-Dimethoxy-2'.4-dioxy-chalkon,



Das bei der Kondensation von Vanillin mit Chinacetophenon-monomethyläther erhaltene Chalkon krystallisiert aus Alkohol in orangeroten Blättchen, welche bei 122—123° schmelzen und sowohl von konzentrierter Schwefelsäure, wie von verdünnter Natronlauge mit gelbroter Farbe aufgenommen werden. Auf den Scheurerschen Beizen erhält man analoge Färbungen, wie mit der isomeren Verbindung, nur ist ihre Nuance etwas anders (Berylliumbeize orangerot, nicht gelb).

$C_{17}H_{16}O_5$. Ber. C 68.00, H 5.33.
Gef. » 67.60, » 5.54.

3'-Methoxy-4'-oxy-2-benzalaceto-1-naphthol,

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix}(1)\,OH \\ (2)\,CO.CH:CH\,(1)\,C_6H_3 < \begin{matrix}(3)\,OCH_3 \\ (4)\,OH\end{matrix}\end{matrix}.$$

Im Hinblick darauf, daß Ciamician und Silber[1]) dem Curcumin die Formel I zuschreiben, wonach es möglicherweise ein Derivat eines

$$\text{I.}\quad C_{19}H_{16}O_2(OH)_2(OCH_3)_2 = C_{21}H_{20}O_6$$

Dihydro-naphthochalkons sein könnte, haben wir durch Erhitzen einer Lösung von 6 g Acetonaphthol mit 5 g Vanillin in 30 ccm Alkohol mit 15 g 50-proz. Natronlauge das 3'-Methoxy-4'-oxy-2-benzalaceto-1-naphthol dargestellt, um diese Verbindung ebenfalls mit dem Curcumin zu vergleichen. Sie krystallisiert aus Benzol dem Curcumin sehr ähnlich in zu Warzen vereinigten Nadeln, nur sind die Kry-

[1]) Diese Berichte **30**, 192 [1897].

ställchen rot, während diejenigen des Curcumins eine orange Farbe besitzen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man feine, rote Nadeln vom Schmp. 190—191°, welche von konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter, in verdünnter Natronlauge mit orauger Farbe löslich sind. Die mit diesem Farbstoff auf den Scheurerschen Streifen erhaltenen Färbungen sind denjenigen ähnlich, welche man mit dem 5'.3-Dimethoxy-2'.4-dioxychalkon erhält (Berylliumbeize orangegelb).

$C_{20}H_{16}O_4$. Ber. C 75.00, H 5.00.
Gef. » 74.65, » 5.21.

Die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellte Diacetylverbindung bildet gelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 162—164°.

$C_{24}H_{20}O_6$. Ber. C 71.29, H 4.95.
Gef. » 70.99, » 5.11.

Während wir die eben beschriebenen Farbstoffe studiert haben, gelang es uns, für den den Oxychalkonen analogen Bau des Curcumins einen wichtigen Beleg zu finden. Wir erhielten nämlich als Spaltungsprodukt des Curcumins die Ferulasäure, deren Auftreten mit der Annahme der Atomgruppierung CO.C:C im Curcumin im besten Einklang steht.

Spaltung des Curcumins durch Kochen mit Kalilauge.

4 g Curcumin werden mit einer heißen Lösung von 10 g Kalihydrat in 40 ccm Wasser am absteigenden Kühler gelinde gekocht. Sobald ein Teil des Wassers überdestilliert ist, schlägt die rote Farbe der alkalischen Lösung in braun um, und es sammelt sich in der Vorlage eine sehr geringe Menge einer öligen Substanz, welche bisher nicht genauer untersucht werden konnte. Der alkalische Kolbeninhalt wird nun mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der erhaltenen ätherischen Schicht entzieht man die gebildeten Säuren durch verdünnte Sodalösung, setzt dieselben durch Zusatz einer Mineralsäure in Freiheit und nimmt sie mit Äther auf. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt eine Krystallmasse, welche aus einem Gemenge von Vanillinsäure und Ferulasäure (zuweilen aber auch nur aus Ferulasäure) besteht. Durch fraktioniertes Krystallisieren aus Benzol, in dem die Vanillinsäure schwerer löslich ist, lassen sich die beiden Säuren trennen. Die erhaltene Vanillinsäure krystallisierte aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 207°.

$C_8H_8O_4$. Ber. C 57.11, H 4.76.
Gef. » 57.14, » 4.61.

Die Ferulasäure, $HO \cdot C_6H_3(CH_3O) \cdot CH{:}CH.COOH$, erhielten wir beim langsamen Erkalten ihrer wäßrigen Lösung in langen Nadeln vom Schmp. 169°.

$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. C 61.85, H 5.15.
Gef. » 61.73, » 5.01.

Zur genauen Identifizierung haben wir noch die Ferulasäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat in die Acetferulasäure und durch Methylieren mit Dimethylsulfat und Alkali in die Dimethylkaffeesäure übergeführt.

Die erhaltene Acet-ferulasäure, $CH_3COO \cdot C_6H_3(CH_3O) \cdot CH{:}CH.COOH$, krystallisierte aus verdünntem Alkohol in Nadeln, welche den richtigen Schmelzpunkt von 196—197° besaßen.

$C_{12}H_{12}O_5$. Ber. C 61.02, H 5.08.
Gef. » 61.04, » 5.38.

Die Dimethyl-kaffeesäure, $CH_3O \cdot C_6H_3(CH_3O) \cdot CH{:}CH.COOH$, bildete glänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 180—181° (aus siedendem Wasser).

$C_{11}H_{12}O_4$. Ber. C 63.46, H 5.77.
Gef. » 63.23, » 5.68.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Wärme ergab sie Veratrumsäure.

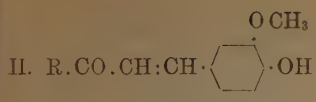
$C_9H_{10}O_4$. Ber. C 59.34, H 5.49.
Gef. » 59.09, » 5.55.

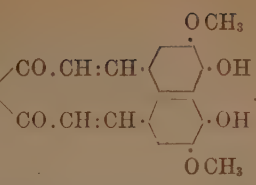
Schließlich wurde sowohl die Acetferulasäure, als auch die Ferulasäure und die Dimethylkaffeesäure nach Tiemann und Nagai[1]) synthetisch dargestellt und ihre Identität mit den von uns aus dem Curcumin erhaltenen Säuren durch Bestimmung des Schmelzpunktes von Gemischen der entsprechenden Präparate bestätigt.

Der Nachweis des Ferulasäurerestes im Curcumin führt zu der Frage, ob dieser Farbstoff nach dem Schema II oder nach dem Schema III gebaut ist.

---

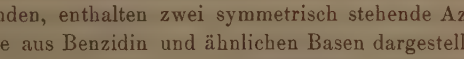
[1]) Diese Berichte **11**, 647 [1878].





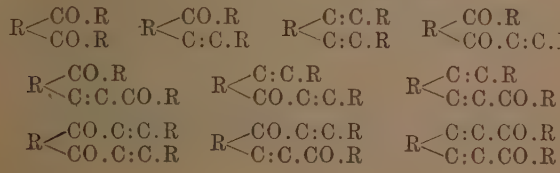
Bei Annahme der ersteren Möglichkeit wäre es heute noch ganz rätselhaft, welchem Umstande das Curcumin seine Fähigkeit verdankt, ungebeizte Baumwolle anzufärben, so daß die weitere Erforschung der Konstitution des Curcumins jedenfalls etwas prinzipiell Neues für die Theorie der substantiven Farbstoffe ergeben würde; eine nach dem Schema III gebaute Formel würde hingegen die Färbeeigenschaften des Curcumins, wie die folgende Überlegung zeigt, nicht ganz unerklärt lassen.

Die wichtigsten substantiven Baumwollfarbstoffe, welche sich heute im Handel befinden, enthalten zwei symmetrisch stehende Azogruppen und sind, da sie aus Benzidin und ähnlichen Basen dargestellt werden, nach dem Schema IV konstituiert. Stickstofffreie substantive Baumwollfarbstoffe hat man bisher synthetisch nicht erhalten, ja nicht einmal hat man nach ihnen gesucht, obgleich die Verwendung dreier Pflanzenfarbstoffe (Curcumin, Bixin, Carthamin) bestimmt darauf hinwies, daß auch stickstofffreie substantive Baumwollfarbstoffe für die Technik von Interesse sein können. Es erscheint uns nun nicht ganz aussichtslos, nach dem Schema V gebaute Farbstoffe zu konstruieren und sie auf ihr Verhalten gegenüber ungebeizter Baumwolle zu prüfen; möglicherweise werden sich auf diesem Wege neue substantive Farbstoffe auffinden lassen und vielleicht kennen wir bereits im Curcumin einen dieser Farbstoffe, denn die Curcuminformel III ist nur ein spezieller Fall der allgemeinen Formel V.

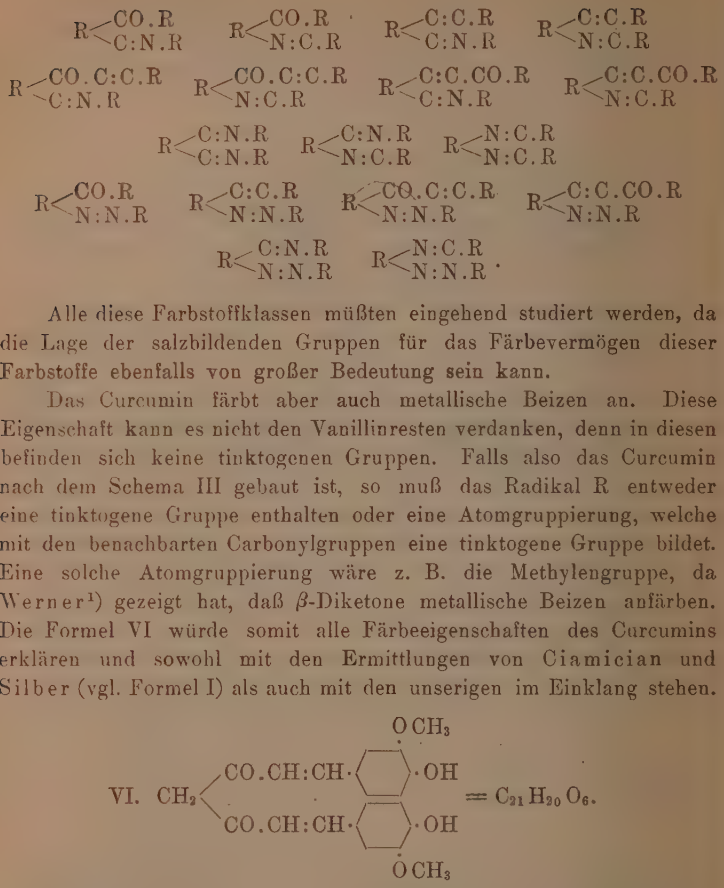


Theoretisch würden sich, je nachdem als Chromophore die Atomgruppierungen CO, C:C, CO.C:C, C:N und N:N fungieren, folgende neue Farbstoffklassen ergeben:

Stickstofffreie Farbstoffe:



Stickstoffhaltige Farbstoffe:



Alle diese Farbstoffklassen müßten eingehend studiert werden, da die Lage der salzbildenden Gruppen für das Färbevermögen dieser Farbstoffe ebenfalls von großer Bedeutung sein kann.

Das Curcumin färbt aber auch metallische Beizen an. Diese Eigenschaft kann es nicht den Vanillinresten verdanken, denn in diesen befinden sich keine tinktogenen Gruppen. Falls also das Curcumin nach dem Schema III gebaut ist, so muß das Radikal R entweder eine tinktogene Gruppe enthalten oder eine Atomgruppierung, welche mit den benachbarten Carbonylgruppen eine tinktogene Gruppe bildet. Eine solche Atomgruppierung wäre z. B. die Methylengruppe, da Werner[1]) gezeigt hat, daß β-Diketone metallische Beizen anfärben. Die Formel VI würde somit alle Färbeeigenschaften des Curcumins erklären und sowohl mit den Ermittlungen von Ciamician und Silber (vgl. Formel I) als auch mit den unserigen im Einklang stehen.

VI. $= C_{21}H_{20}O_6$.

Die Formel $C_{21}H_{20}O_6$ für das Curcumin glauben aber Latham und C. Loring Jackson[2]) widerlegt zu haben. »We have proved[3]) that the formula of curcumine is $C_{14}H_{14}O_4$ and not the $C_{21}H_{20}O_6$ ascribed to it by Ciamician and Silber[4])«. Wir haben die streitigen Versuche nicht wiederholt, da wir uns bei einer anderen Gelegenheit von der Richtigkeit der Resultate von Ciamician und Silber über-

[1]) Diese Berichte **41**, 1067 [1908]. [2]) Amer. Chem. Journ. **39**, 696 [1908].
[3]) Diese Berichte **38**, 2712 [1905]; **39**, 2269 [1906].
[4]) Gazz. chim. Ital. **27**, I, 561.

zeugen konnten. Es ist uns nämlich gelungen, durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester resp. Chlorkohlensäureäthylester nach der Methode von Emil Fischer[1]) das Dicarbomethoxy- resp. das Dicarboäthoxy-Curcumin zu erhalten. Diese beiden Verbindungen sind für die Chemie des Curcumins wertvoll, da sie leicht und glatt entstehen, während die Darstellung des Diacetyl- und des Dimethyl-Curcumins mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Dicarbomethoxy-Curcumin, $C_{19}H_{16}O_2(OCOOCH_3)_2(OCH_3)_2$. Zu einer Lösung von 1 g Curcumin in 25 ccm *n*-Kalilauge, die in einer Kältemischung auf 0° abgekühlt ist, setzt man 1.4 g Chlorkohlensäuremethylester tropfenweise hinzu. Die rote Lösung wird allmählich gelb, und es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, welcher abfiltriert und auf Ton abgepreßt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man kurze, tiefgelbe Prismen, welche bei 150° schmelzen.

$C_{25}H_{24}O_{10}$. Ber. C 61.98, H 4.95.
Gef. » 61.72, » 5.00.

Dicarboäthoxy-Curcumin, $C_{19}H_{16}O_2(OCOOC_2H_5)_2(OCH_3)_2$. Das in analoger Weise durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf das Curcumin erhaltene Produkt krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 149—150°.

$C_{27}H_{28}O_{10}$. Ber. C 63.28, H 5.46.
Gef. » 63.31, 63.49, » 5.61, 5.29.

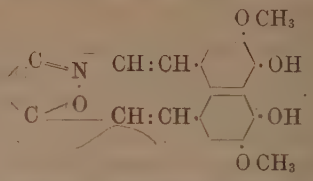
Wie wir erwartet haben, färben das Dicarbomethoxy- und das Dicarboäthoxy-Curcumin einige von den Scheurerschen Beizen an. Die erhaltenen Färbungen sind anders als beim Curcumin. Nennenswert sind die orangen Färbungen auf Uranbeize und die rein gelben auf Beryllium- und Aluminiumbeize.

Verhalten des Curcumins gegenüber Hydroxylamin.

Wie Claisen[2]) gezeigt hat, liefern β-Diketone mit Hydroxylamin sehr leicht Anhydride ihrer Monoxime, die Isoxazole:

[1]) Diese Berichte **42**, 215 [1909].
[2]) Diese Berichte **24**, 3906 [1891].

Falls also dem Curcumin in der Tat die Formel VI zukommt, so sollte es mit Hydroxylamin ein Isoxazolderivat von der Formel VII, das 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxy-α,γ-distyryl-isoxazol ergeben.

VII. 

In der Tat haben bereits Ciamician und Silber beim Kochen von Curcumin mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin einen krystallisierten Körper erhalten, dessen Analyse auf ein Anhydrid des Curcuminoxims stimmte. Da jedoch diese Autoren selbst die von ihnen aufgestellte Formel $C_{21}H_{19}O_5N$ nicht als unbedingt sicher erachteten, so haben wir die Dicarboäthoxyverbindung dieses Körpers auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt:

1. durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf das Oximanhydrid $C_{21}H_{19}O_5N$ von Ciamician und Silber (Analyse I),

2. durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf das oben beschriebene Dicarboäthoxy-Curcumin (Analyse II).

In beiden Fällen erhielten wir dasselbe Produkt, welches aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 139—140° krystallisierte und dessen Analyse für das Vorliegen des 4.4'-Dicarboäthoxy-3.3'-dimethoxy-α,γ-distyryl-isoxazols spricht.

$C_{27}H_{27}O_9N$.	Ber.	C 63.65,	H 5.30,	N 2.75.
	Gef.	» 63.37, 63.37,	» 5.72, 5.44,	» 3.11.

Wir setzen die Untersuchung des Curcumins fort. Vor allem soll aber die von uns bevorzugte Curcuminformel auf synthetischem Wege geprüft werden. Erst wenn sie sich als unrichtig erweisen sollte, würden wir solche Formeln für das Curcumin einer Diskussion unterwerfen, welche nach dem Schema II gebaut sind.

Bern, Universitätslaboratorium.

342. A. Stavenhagen und E. Schuchard: Beiträge zur Kenntnis des Stickoxyduls. I.

(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

Berthelot[1]) berichtet, daß Stickoxydul, $^1/_2$ Stunde in zugeschmolzenen Röhren auf 520° erhitzt, zu $^1/_5$ % unter Bildung eines höheren Oxyds zersetzt wird. Lange und Meyer[2]) geben an, daß die Zersetzung bei 900° nahezu vollständig ist. M. A. Hunter[3]) untersuchte die Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxyduls und gelangte zu dem Resultat, daß die Zersetzung bimolekular ist, entsprechend der Gleichung:

$$2N_2O = 2N_2 + O_2.$$

Ein Verlauf der Reaktion genau nach dieser Gleichung wird nicht behauptet, weil stets auch die Bildung von höheren Oxyden, deren Menge mit der Temperatur wuchs, gefunden wurde. Hunter arbeitete bei Temperaturen von 713°, 805° und 895°. Die Spaltung des Stickoxyduls wurde aus der abgelesenen Dichte nach der Formel

$$x = 200\left(\frac{\delta - \delta_x}{\delta_x}\right)$$

berechnet. x gibt die Proz.-Zahl des von 100 Vol.-Einheiten zersetzten Stickoxyduls, δ und δ_x die Dichte des ungespaltenen bezw. des gespaltenen Gases an. Grove[4]), H. Buff und A. W. Hofmann[5]) beobachteten, daß Stickoxydul durch den Einfluß des Funkenstroms der Induktionsmaschine unter Zersetzung in Stickstoff und Sauerstoff sein Volumen um das $1^1/_2$-fache vergrößert, und daß bei weiterer Einwirkung rote Dämpfe auftreten. Berthelot[6]) gibt an, daß Stickoxydul durch elektrische Glimmentladung vollständig zerlegt wird. Nach Warburg und Regener[7]) zerlegen kurzwellige, elektrische Strahlen Stickoxydul unter Bildung von Stickstoffdioxyd.

Schwach brennender Schwefel verlischt in Stickoxydul; stark brennender Schwefel brennt darin mit rosenroter Flamme und erzeugt Schwefeldioxyd (H. Davy).

Ein Gemisch von Schwefeldampf und Stickoxydul bildet, durch den elektrischen Funken entzündet, Schwefeldioxyd und bei geeigneter Abkühlung Kammerkrystalle (Chevrier[8]), Berthelot, l. c.).

---

[1]) Compt. rend. **77**, 1448.
[2]) Pyrotechnische Untersuchungen, Braunschweig **1885**, 65.
[3]) Ztschr. f. phys. Chem. **53**, 441. [4]) Ann. d. Chem. **63**, 1.
[5]) Ann. d. Chem. **113**, 137. [6]) Bull. soc. chim. [2] **26**, 101.
[7]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. **1904**, 12, 28.
[8]) Compt. rend. **69**, 136.

Wie aus den vorstehenden Angaben hervorgeht, liegen verschiedene Beobachtungen vor, die die Überführung des Stickoxyduls in höhere Stickoxyde beschreiben. Im wesentlichen gelang die Überführung des Stickoxyduls in höhere Stickoxyde nur durch Einwirkung von Wechselstrom oder durch die Einwirkung von kurzwelligen elektrischen Strahlen. Sobald bei Verwendung von Elektrizität bestimmte Temperaturen überschritten wurden, fand eine Zerlegung des Stickoxyduls ohne Bildung von Stickoxyden und unter Abscheidung von Stickstoff statt, wie das von Buff und Hofmann[1]) festgestellt ist. Auch Chevrier konnte Nitrosulfonsäure nur dadurch gewinnen, daß er ein Gemisch von Schwefeldampf und Stickoxydul durch den elektrischen Funken entzündete.

Es ist auffallend, daß es der großen Zahl von Untersuchern entgangen ist, daß man Stickoxydul auf sehr viel einfachere Weise, als bisher bekannt, in Nitrosulfonsäure und weiter in Stickoxyde und Schwefelsäure umwandeln kann.

Die später zu beschreibenden Versuche unterscheiden sich von den früher in dieser Richtung unternommenen wesentlich dadurch, daß dem Reaktionsgemisch weder gebundener noch ungebundener Sauerstoff in irgend welcher Form beigemengt wurde. Je nach der Anwesenheit oder Abwesenheit von Wasser verläuft der Prozeß, wie unten gezeigt werden wird, in verschiedener Weise. Der verschiedene Verlauf unterscheidet sich aber lediglich durch die Zersetzung, die die Anwesenheit von Wasser auf Nitrosulfonsäure selbstverständlich schon beim Entstehen der letzteren Verbindung ausüben muß. Interessant ist bei den Versuchen die Tatsache, daß das Stickoxydul derartig zersetzt wird, daß ein Teil des abgeschiedenen Sauerstoffs zur Oxydation des Schwefels, ein zweiter Teil zur Oxydation des abgespaltenen Stickstoffs verwendet wird, während ein Rest von ungebundenem Stickstoff übrig bleibt.

Einwirkung von Stickoxydul auf Schwefel.

Stark erhitzter Schwefel brennt in einem Strom von Stickoxydul mit blendend hellblaugrüner Farbe unter Bildung einer langgezogenen Flamme, die an ihrer Spitze die fahlgrüne Färbung der Stickstoffflamme zeigt. Nimmt man die Verbrennung in einem größeren Gefäße vor, so beobachtet man die Bildung von weißen Krystallen, die die Wände wie Eisblumen überziehen. Zugleich mit der Bildung dieser Krystalle tritt eine nicht unerhebliche Entwicklung von Stickstoffdioxyd auf.

---

[1]) Ann. d. Chem. **113**, 137.

Die Versuchsanordnung wurde so getroffen, daß in geeigneten Glasgefäßen Schwefel entzündet und zunächst in trockner Luft durch Zuleiten der letzteren verbrannt wurde.

Da eine Mischung von Schwefeldämpfen und Stickoxydul explosiv ist, besonders bei höheren Temperaturen, so wurde im weiteren Verlauf zunächst mit der Luft Stickoxydul und später reines, mit Schwefelsäure getrocknetes Stickoxydul eingeleitet. Die Wände der mit roten Dämpfen gefüllten Glasgefäße bedecken sich schnell mit weißen Krystallen, und die nitrosen Dämpfe wurden von Wasser unter Bildung von Salpeter- und salpetriger Säure absorbiert. Die Untersuchung der an den Wandungen befindlichen weißen Krystalle ergab, daß sie aus Nitrosulfonsäure bestanden.

Der Verlauf der Reaktion ist vermutlich folgender:

Bei Abwesenheit von Wasser:

$$2S + 9N_2O = O\begin{cases} SO_2.NO_2 \\ SO_2.NO_2 \end{cases} + 8N_2$$

Nitrosulfonsäureanhydrid.

Nach Zusatz von wenig Wasser:

$$N_2S_2O_9 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3.$$

Nach Zusatz von mehr Wasser:

$$3N_2S_2O_9 + 7H_2O = 6H_2SO_4 + 2HNO_3 + 4NO.$$

In Gegenwart von Wasser:

$$2S + H_2O + 9N_2O = 2SO_2\begin{cases} OH \\ NO_2 \end{cases} + 8N_2;$$

Nitrosylschwefelsäure.

Nach Zusatz von Wasser:

$$2HSNO_5 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3.$$
$$3HSNO_5 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + HNO_3 + 2NO.$$

In dem am Schlusse des Apparates eingeschalteten Absorptionsgefäß mit Wasser wurde nachgewiesen:

Schwefelsäure, schweflige Säure, Salpetersäure und salpetrige Säure.

Wir konnten bei den zahlreich angestellten Versuchen feststellen, daß nicht jeder Schwefel in Stickoxydul gleich gut brennt; z. B. verbrennt Schwefelblume in Stickoxydul schlecht und läßt viel Schwefel mit überdestillieren; Stangenschwefel ist für den Versuch brauchbarer, am besten eignet sich aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisierter Schwefel.

Hunter vertritt in der oben zitierten Arbeit die Ansicht, daß das Stickoxydul nur solche Körper oxydieren kann, deren Bildungswärme groß genug ist, um die Zersetzung des Stickoxyduls zu bewirken. In den vorstehenden Versuchen wurden beim Verbrennen von Schwefel in Stickoxydul Schwefeldioxyd, Nitrosulfonsäureanhydrid,

bei Gegenwart von Wasser auch Nitrosylschwefelsäure und deren Zersetzungsprodukte gebildet. Bei der großen Zahl von Reaktionsprodukten ist es nicht möglich, eine zutreffende Wärmebilanz aufzustellen. Bezüglich des Schwefeldioxyds trifft die Huntersche Ansicht zu: die Bildungswärme des Schwefeldioxyds ist = + 83200 Cal., die des Stickoxyduls = — 20000 Cal.

Die Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxyduls durch brennenden Schwefel ist bei Gegenwart von Wasser etwas größer, eine erhebliche Beeinflussung findet jedoch nicht statt. Außer durch Schwefel gelingt die Überführung von Stickoxydul in höhere Oxyde des Stickstoffs auch durch andere Substanzen, z. B. Phosphor, Eisen, Kohlenstoff, Wasserstoff usw. Wir sind mit Versuchen beschäftigt, bei denen ermittelt werden soll, ob bei dem Zerfall des Stickoxyduls auch katalytische Wirkungen eine Rolle spielen, und die sich auch auf die Bildung von Stickoxyden aus Stickoxydul durch Wärmedissoziation und durch Verbrennen von Stickoxydul enthaltenden Gasgemischen in der Wechselstromflamme erstrecken.

Stickoxydul und Stickoxyd sind endotherme Verbindungen; wenn die Wärmetönung der Reaktion sich nicht wesentlich mit der Temperatur ändert, so muß das Gleichgewicht $N_2O \rightleftharpoons N_2 + O$ mit steigender Temperatur sich nach der linken Seite verschieben. Wenn die Berthelotschen Versuche und die von uns vorgenommenen das Gegenteil zu beweisen scheinen, so ist der Grund hierfür darin zu suchen, daß das Stickoxydul bei niederen Temperaturen ein nicht im Gleichgewichte befindliches System bildet. Das Bestreben, das Gleichgewicht zu erreichen, ist bei 500° noch sehr gering; erst bei 700° wird es groß genug und konnte von Hunter, l. c., gemessen werden.

Die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit sind folgende:

1. Die Überführung von Stickoxydul in höhere Oxyde des Stickstoffs gelingt auch ohne Anwendung von elektrischer Energie.
2. Schwefel verbrennt in Stickoxydul unter Bildung von Stickoxyden zu Nitrosulfonsäureanhydrid bezw. dessen Zersetzungsprodukten.

Berlin, Chemisches Laboratorium der Königl. Berg-Akademie.

343. A. Wohl und E. Berthold: Über die Darstellung der aromatischen Alkohole und ihrer Acetate.

[Mitteilung aus dem Organisch-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 28. Juni 1910.)

Die aromatischen Alkohole und insbesondere ihre Acetate haben als Geruchsstoffe technische Bedeutung.

Vor einigen Jahren hatte Grignard[1]) eine Darstellung des Phenyläthylalkohols beschrieben, die auf folgender Reaktionsfolge beruht:

Äthylenbromid wird in Bromphenetol, $CH_2Br.CH_2.O.C_6H_5$, übergeführt, dieses durch Umsetzen mit Phenylmagnesiumbromid, $C_6H_5.Mg.Br$, in den Phenyläther des Phenyläthylalkohols, $C_6H_5.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$, der Äther durch Bromwasserstoff in Eisessig unter Druck in Bromäthyl-benzol, $C_6H_5.CH_2.CH_2Br$, und dieses durch Magnesium und Sauerstoff in den Phenyläthylalkohol, $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$. Einer Anregung aus der Technik folgend, haben wir diese Reaktionsfolge nachgearbeitet und dabei einige Beobachtungen gemacht, über die näher berichtet werden soll.

1. Darstellung von Bromphenetol.

Der halbseitige Ersatz des Broms im Äthylenbromid durch die Phenoxylgruppe bietet ein in vielen Fällen anwendbares Mittel, um mittels des verbleibenden Broms den Äthylenrest in andere Verbindungen einzuführen und dann die Phenoxylgruppe beliebig weiter zu verändern. Aus diesem Grunde ist die Einwirkung von Phenolnatrium auf Äthylenbromid vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen[2]). Aber es gelang niemals, höhere Ausbeuten zu gewinnen als etwa 20 % der Theorie auf umgesetztes Äthylenbromid. Es wurde dabei meist Alkohol, aber auch Xylol als Lösungsmittel angewendet. Die Ursache der geringen Ausbeuten liegt weniger in der Bildung des Diphenoläthers als in dem Auftreten von Vinylbromid entsprechend der Gleichung:

$$CH_2Br.CH_2Br + NaOC_6H_5 \longrightarrow NaBr + C_6H_5OH + CH_2 = CHBr.$$

Die letztere Reaktion tritt nun sehr zurück, wenn man das Äthylenbromid unter gutem Rühren mit wäßrigen Phenolsalz-

---

[1]) Compt. rend. **138**, 1048.

[2]) Vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] **24**, 241. Journ. Chem. Soc. **69**, 165. Diese Berichte **24**, 3232 [1891]; **30**, 810 [1897].

Lösungen behandelt, und wenn man weiter das Phenolsalz oder das zu seiner Bildung erforderliche Alkali der Reaktionsmasse im Verlaufe von 8—10 Stunden allmählich zugibt.

Für die Darstellung der entsprechenden Chlorverbindungen muß man wegen des niedrigen Siedepunktes des Äthylenchlorids zweckmäßig unter Druck arbeiten, und da so beim Arbeiten im Laboratoriumsmaßstabe die Möglichkeit fortfiel, das Alkali allmählich zuzugeben, sank die Ausbeute auf 48 %; im Rührautoklaven bei allmählichem Zufluß des Alkali dürfte die Ausbeute erheblich besser werden. Mit den Homologen des Phenols, Guajacol, Eugenol verläuft die Reaktion etwas weniger günstig als beim Phenol. Von negativ substituierten Phenolen wurden *p*-Nitrophenol, *o*-Nitrophenol und Dinitrophenol-1.2.4 der gleichen Behandlung unterworfen. Hierbei wurde festgestellt, daß der *β*-Brom-*p*-nitrophenyläther in der gleichen Menge entsteht, wie ihn Weddige[1]) aus den Komponenten mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung erhielt, das heißt, in etwa 52 % Ausbeute.

Beim *o*-Nitrophenol und 1.2.4-Dinitrophenol dagegen ergab die Menge des unveränderten Äthylenbromids, daß die Reaktion nur in ganz geringem Umfange stattgefunden hatte.

Dieses negative Ergebnis scheint somit durch die orthoständige Gruppe bedingt zu sein. So war es z. B. auch nicht möglich, aus dem 1-Brom-2-naphthol den entsprechenden *β*-Bromäthyläther darzustellen.

Die beim Phenol, Guajacol und Eugenol erhaltenen Bromphenolester sind auf ihr Verhalten gegen Alkali untersucht worden. Durch Erhitzen mit fein gepulvertem festen Kali werden sie einerseits unter Bromwasserstoff-Abspaltung in Vinyläther des Phenols zerlegt, andererseits werden entsprechend der Gleichung:

$$2\,C_6H_5 . O . CH_2 . CH_2Br + 2\,KOH \longrightarrow 2\,KBr + H_2O + [C_6H_5 . O . CH_2 . CH_2]_2O$$

Phenol-äthylenäther gebildet. Die Bildung von Äthern durch Einwirkung von Alkali auf Halogenverbindungen ist nicht ganz neu, aber doch sehr selten beobachtet worden; auffällig ist die Beständigkeit des Phenolrestes unter diesen Bedingungen, unter denen man das Auftreten beträchtlicher Mengen Phenolalkali hätte erwarten sollen. Diese Haftfestigkeit der Phenoxylgruppe bleibt aber nicht bestehen, wenn das Natrium in das Molekül selbst eintritt. Läßt man metallisches Natrium auf eine ätherische oder benzolische Lösung

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **24**, 254/246.

des Bromphenetols wirken, so erfolgt glatt Zerlegung entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5 . O . CH_2 . CH_2Br + 2Na \longrightarrow C_6H_5ONa + NaBr + C_2H_4,$$

wohl weil primär eine Verbindung $C_6H_5 . O . CH_2 . CH_2Na$ entsteht.

Das wurde beobachtet bei dem Versuch, Bromphenetol mit Brombenzol durch Natrium zu kuppeln.

2. Darstellung des ω-Phenyl-phenetols (Phenyl-phenäthyläther), $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . O . C_6H_5$.

Die von Grignard (loc. cit.) gegebene Vorschrift beruht darauf, das Bromphenylmagnesium vom Äther durch Abdestillieren zu befreien und den Rückstand mit Bromphenetol im Ölbade auf 140° zu erhitzen. Dabei tritt eine plötzliche und so stürmische Umsetzung ein, daß der Versuch in etwas größeren Mengen nicht ausführbar ist. Auch bei kleineren Mengen steigt die Temperatur über 180°, und ein Teil der Phenylmagnesiumverbindung wird dabei in anderer Richtung zersetzt, so daß dieses Produkt in einem Überschuß, der das Dreifache der theoretischen Menge beträgt, genommen werden muß, wenn die von Grignard angegebenen Ausbeuten auch nur annähernd erreicht werden sollen.

Dagegen verläuft der Vorgang in jedem beliebigen Maßstabe gleichmäßig und mit einer Ausbeute von 70 % der Theorie, wenn man aus der Bromphenylmagnesiumlösung den Äther bei 110° im Vakuum abdestilliert, dann Xylol hinzufügt und 48 Stunden im Ölbade auf den Siedepunkt des Gemisches erhitzt.

3. Überführung von Phenyläthern in Säureester.

Die Verseifung von Phenoläthern ist bisher meist so, wie es oben von Grignard angegeben ist, ausgeführt worden, durch Halogenwasserstoffsäuren unter Druck. Wir haben gefunden, daß die Abspaltung des Phenols sehr bequem ausgeführt werden kann durch Kochen mit Eisessig bei Gegenwart von Schwefelsäure, wobei der Alkohol im wesentlichen in das zugehörige Acetat umgewandelt wird. Beispielsweise wird das Phenylphenetol durch 48-stündiges Kochen mit der doppelten Menge Eisessig und der halben 70-prozentiger Schwefelsäure mit einer Ausbeute von 65—70 % der Theorie in das als Geruchsstoff wertvolle Phenyläthylacetat übergeführt. Im Anschluß an die oben beschriebenen Versuche sind dann noch einige andere Wege, die zum Phenyläthylalkohol und seinen Homologen führen, geprüft worden.

Die Reduktion des Benzylcyanids, $C_6H_5 . CH_2 . CN$, durch Natrium und Alkohol liefert 50 % der Theorie an Phenyläthylamin, $C_6H_5 .$

$CH_2 . CH_2 . NH_2$. Dieses läßt sich durch Umsetzung mit salpetriger Säure mit etwa 38 % Ausbeute in den Phenyläthylalkohol überführen. Das Verfahren ist also anderen bekannten Wegen gegenüber kaum verwertbar.

Das nächste Homologe des Phenyläthylalkohols, der Hydratropaalkohol, wollten wir aus dem nach Claisens[1]) Vorschrift zugänglichen Hydratropaaldehyd durch Reduktion bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure darstellen, um so direkt das Acetat des Alkohols zu erhalten. Dabei zeigte sich, daß mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart einer Spur Schwefelsäure der Hydratropaaldehyd in der Hitze unter Abspaltung von 1 Mol. Essigsäure aus dem Diacetat das zugehörige Vinylacetat liefert.

Eine ähnliche Beobachtung hatte beim Phenylacetaldehyd unter Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kurz zuvor Semmler[2]) beschrieben. Es ist infolgedessen an dem Produkt nur festgestellt worden, daß diese ungesättigten Acetate nach der vor einiger Zeit von Willstätter[3]) empfohlenen Reduktionsmethode mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin leicht 2 Atome Wasserstoff aufnehmen und so in die Acetate der zugehörigen gesättigten Alkohole übergehen.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung von Bromphenetol und Homologen und Einwirkung von Alkali auf die entstandenen Verbindungen.

ω-Bromphenetol, $C_6H_5 . O . CH_2 . CH_2 . Br$.

Zu einem Gemisch von 14 g Phenol (0.15 Mol.), 15 ccm Äthylenbromid (0.175 Mol.) und 50 ccm Wasser, im Ölbade unter Rückfluß und kräftigem Rühren auf 100—105° erhitzt, wurde 0.1 Mol. 4-fachnormaler Natronlauge stündlich in Portionen von 0.01 Mol. zugegeben. Nach dem Erkalten wurde von geringen Verunreinigungen durch Absaugen befreit und die schwere dunkle Ölschicht von der wäßrigen Schicht getrennt. Die durch Ausschütteln der wäßrigen Flüssigkeit erhaltenen ätherischen Extrakte wurden mit dem Öl vereinigt und das Ganze viermal mit stark verdünnter Natronlauge zur Entfernung unveränderten Phenols, darauf mit Wasser gewaschen. Man tut gut, das Öl in viel Äther aufzunehmen, da sich sonst beim Ausschütteln mit Alkali sehr störende Emulsionen bilden. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde das braune zurückbleibende, leicht bewegliche Öl der Destillation im Vakuum von 8—10 mm unterworfen (stets unter Anwendung einer Kolonne).

---

[1]) Diese Berichte **38**, 701 [1905]. [2]) Diese Berichte **42**, 584 [1909].
[3]) Diese Berichte **41**, 1477 [1908].

Der bis 111° aufgefangene Vorlauf besteht aus unverändertem Äthylenbromid und eventl. noch etwas Phenol, während von 112—120° bei einer Badtemperatur von 125—140° reines Bromphenetol in Ausbeute von 59 % der Theorie übergeht.

Nochmals destilliert, zeigte es den Sdp. 114—117° (10 mm Druck). Bei 7 mm Druck sott es zwischen 108—110°; beim Unterkühlen erstarrt die wasserhelle, schwere Flüssigkeit zu rein weißen warzenförmigen Krystallen vom Schmp. 32—33°.

ω-Chlorphenetol, $C_6H_5 . O . CH_2 . CH_2Cl$.

0.15 Mol. Phenol, 0.1 Mol. festes Natriumhydroxyd, 100 ccm Wasser und 0.15 Mol. (11.6 ccm) Äthylenchlorid wurden 17 Stunden im Schüttelbad von 110° erhitzt. Die Verarbeitung ist die gleiche, wie beim Bromphenetol. Das in Ausbeute von 48.4 % erhaltene ω-Chlorphenetol sott bei 100—102° (12 mm) und erstarrte beim Abkühlen in undeutlich ausgebildeten Prismen vom Schmp. 27—28°. Wurde nicht unter Druck gearbeitet, sondern nach dem gleichen Modus, wie beim Bromphenetol, so erreichte die Ausbeute nur 35 %.

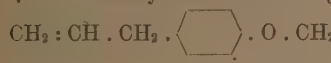
0.1998 g Sbst.: 0.4464 g CO_2, 0.1041 g H_2O.

C_8H_9OCl. Ber. C 61.33, H 5.81.
Gef. » 60.93, » 5.84.

β-Bromäthyläther des 2-Oxy-naphthalins,

Diese schon von Kolbe[1]) in alkoholischer Lösung der Komponenten ohne Angabe der Ausbeute dargestellte Substanz erhielten wir aus 0.15 Mol. Naphthol und 0.15 Mol. Äthylenbromid in 0.1 Mol. Natriumhydrat und 50 ccm Wasser bei 24-stündigem Rühren unter Rückfluß in einem Ölbade von 100—110° in 40 % Ausbeute. Aus absolutem Alkohol weiße dünne Blättchen vom Schmp. 96°.

β-Bromäthyläther des Eugenols,



23 ccm (0.15 Mol.) Eugenol, 15 ccm Äthylenbromid (0.15 Mol.), 100 ccm Wasser und 0.1 Mol. Natriumhydrat wurden 48 Stunden unter Rückfluß im Ölbad von 120—130° stark gerührt. Die schwere, braungelbe, ziemlich klare Ölschicht wurde abgezogen und mit 3 durch Ausäthern der wäßrigen Schicht erhaltenen ätherischen Extrakten

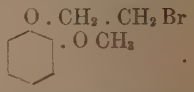
[1]) Diese Berichte **13**, 1954 [1880].

vereinigt. Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde das restierende braunrote Öl bei vermindertem Druck fraktioniert. Der bei einem Druck von 7 mm zwischen 160 und 170° (Ölbad 200—220°) als schwach gelbliche, dicke Flüssigkeit aufgefangene Bromäthyläther des Eugenols erstarrte im Kältegemisch zu einer schwach gelblichen, krystallinischen Masse vom Rohschmelzpunkt 25—27°. Aus verdünntem Alkohol weiße, schlecht definierbare Krystalle vom Schmp. 26—27°.

Die Fraktion 130—160° (7 mm) erstarrt nach Impfen im Kältegemisch ebenfalls partiell, aber nur vorübergehend, und enthält noch kleine Mengen des gewünschten Bromäthers. Gesamtausbeute ca. 25 %.

0.2402 g Sbst.: 0.4655 g CO_2, 0.1226 g H_2O.

$C_{12}H_{15}O_2Br$. Ber. C 53.11, H 5.59.
Gef. » 52.85, » 5.72.

β-Bromäthyläther des Guajacols, 

Dieser Körper wurde aus 18.6 g (0.15 Mol.) Guajacol, 15 ccm (0.15 Mol.) Äthylenbromid, 0.1 Mol. Natriumhydrat und 100 ccm Wasser durch 24-stündiges Rühren unter Rückfluß im Ölbad von ca. 120° dargestellt und, wie bei dem entsprechenden Eugenolderivat beschrieben, verarbeitet. Nach einem Vorlauf bis 130° (7 mm) in Gesamtmenge von ca. 20 g, der Äthylenbromid und Guajacol enthielt, ging der Bromäther bei 135—140° (7 mm) in Menge von 8.4 g als weiße, klare Flüssigkeit über, die in der Vorlage in langen Nadeln erstarrte. Aus verdünntem Alkohol schön ausgebildete weiße Stäbchen vom Schmp. 43—45°. Ausbeute gegen 40 %.

0.2626 g Sbst.: 0.4512 g CO_2, 0.1150 g H_2O.

$C_9H_{11}O_2Br$. Ber. C 46.73, H 4.80.
Gef. » 46.86, » 4.89.

Phenol-vinyläther, $C_6H_5.O.CH:CH_2$.

47.9 g (0.23 Mol.) Bromphenetol wurden mit der doppelten Gewichtsmenge gepulverten wasserfreien Kalihydrats, in einem Kupferkolben gemischt, aus einem Ölbade destilliert. Die von 175—255° (Ölbad 215—285°) übergehende, durch einige Wassertröpfchen wenig getrübte weiße Flüssigkeit lieferte nach dem Trocknen über Natriumsulfat an der Kolonne den Phenolvinyläther als wasserhelle, leicht be-

wegliche Flüssigkeit in Menge von 41—42 % der Theorie mit dem Sdp. 155—156° (Ölbad 200—225°).

0.1191 g Sbst.: 0.3483 g CO_2, 0.0748 g H_2O.

C_8H_8O. Ber. C 79.94, H 6.72.
Gef. » 79.76, » 7.02.

Wurden 20 g Bromphenetol mit 30 g festem Kalihydrat, gelöst in 15 ccm Wasser, 20 Stunden am Rückflußkühler bei einer Innentemperatur von ca. 160° gekocht, so stieg die Ausbeute an Vinyläther auch nur auf 45 %.

Diphenoxyäthyläther, $(C_6H_5.O.CH_2.CH_2)_2O$.

Der nach Abdestillieren des rohen Phenolvinyläthers aus dem Kupferkolben bei dem vorher beschriebenen Versuche hinterbleibende Rückstand wurde in heißem Wasser suspendiert und daraus durch Ausäthern und Abdunsten des Extraktes der Diphenoxyäthyläther im Gewichte von 24 g (80 % der Theorie) mit dem Rohschmelzpunkt 62° gewonnen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigten die weißen Nadeln den konstanten Schmp. 66—67°.

0.1743 g Sbst.: 0.4791 g CO_2, 0.1139 g H_2O.

$C_{16}H_{18}O_3$. Ber. C 74.5, H 6.97.
Gef. » 74.97, » 7.31.

Eugenol-vinyläther, $CH_2:CH.CH_2.C_6H_3(O.CH_3).O.CH:CH_2$.

Wird der β-Bromäthyläther des Eugenols mit der doppelten Gewichtsmenge gepulverten wasserfreien Kalihydrats aus einem Kupferkolben unter Anwendung eines Ölbades destilliert, so erhält man ein wenig getrübtes Destillat innerhalb 215—257° (Ölbad 260—310°), welches ausgeäthert, getrocknet und nochmals destilliert, den Vinyläther mit dem Sdp. 260—262° als ziemlich leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit liefert. Ausbeute gegen 50 %. Der entsprechende Äthylenäther konnte nicht isoliert werden.

0.1485 g Sbst.: 0.4100 g CO_2, 0.1015 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_2$. Ber. C 75.73, H 7.43.
Gef. » 75.31, » 7.64.

Guajacol-vinyläther, $C_6H_4(O.CH:CH_2)(OCH_3)$.

Der β-Bromäthyläther des Guajacols gab, mit der doppelten Gewichtsmenge an gepulvertem wasserfreiem Kalihydrat destilliert, eine

weiße getrübte Flüssigkeit, die von 180—230° (Ölbad 220—260°) destillierte, und welche, ausgeäthert, getrocknet und vom Äther befreit, den Vinyläther mit dem Sdp. 202—203° lieferte. Er ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit und entsteht in Ausbeute von gegen 50 % der Theorie. Der entsprechende Äthylenäther war auch hier nicht faßbar.

0.1742 g Sbst.: 0.4603 g CO_2, 0.1083 g H_2O.

$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 71.95, H 6.73.

Gef. » 72.07, » 6.95.

ω-Bromphenetol, Brombenzol und Natrium.

Zu 5 g Natrium, das nach der Brühlschen Methode unter siedendem Xylol geschmolzen und zerkleinert war und sich nach Wegwaschen des Kohlenwasserstoffs unter 75 ccm trocknen Äthers befand, wurde durch einen Energiekühler aus einem Tropftrichter ein Gemisch von 15 g Bromphenetol (0.075 Mol.) und 8 ccm Brombenzol (0.075 Mol.) langsam in 30—45 Minuten zugegeben. Sobald der Äther lebhaft zu sieden begann, wurde in Eiswasser abgekühlt. Trotzdem blieb ein lebhaftes Schäumen bestehen, und es konnte durch einen Gasverschluß mit vorgelegtem Bromwasser und Permanganat, nachgewiesen werden, daß Äthylen stromweise entwich. Nach 15-stündigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur hatte sich die Flüssigkeit gelbbraun gefärbt und mit einem teils gelben, teils dunkelblauen Schlamm gefüllt. Zersetzen mit Eiswasser, schwaches Ansäuern, Ausäthern, Trocknen und Destillieren bei vermindertem Druck ergab neben unverändertem Brombenzol ein reichliches Destillat von Phenol, das in Hauptmenge entstanden war, während eine Kupplung der beiden Komponenten nicht stattgefunden hatte.

II. Darstellung von ω-Phenyl-phenetol, $C_6H_5.O.CH_2.CH_2.C_6H_5$.

Zu 0.15 Mol. Phenylmagnesiumbromid (85 ccm einer aus 12.2 g Magnesiumband, 53 ccm Brombenzol und 212 ccm abs. Äther durch 12—15-stündiges Stehenlassen in Eiswasser bereiteten Lösung), aus dem der Äther zunächst auf dem Wasserbad bis 95° Innentemperatur, dann im Vaknum aus einem Ölbad von 110° während einstündiger Einwirkung abdestilliert war, wurde 0.1 Mol. = 20.1 g Bromphenetol, gelöst in 50 ccm über Natrium getrockneten Xylols, zugegeben und das Gemisch 48 Stunden lang am Rückflußkühler in einem Ölbad von 150—155° zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die gleichmäßig gelbe Masse, die sich durch Schütteln pulverig in der Flüssigkeit verteilte, durch Aufgießen auf Eis und schwaches Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Ausäthern, Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther entfernt und die zurückgebliebene Flüssigkeit unter vermindertem Druck destilliert.

Bei einem Druck von 8—9 mm wurden 46 ccm Xylol und 4 ccm Phenol bis 115° (Ölbad bis 160°) an einer Kolonne abdestilliert, darauf folgte eine wesentlich aus Diphenyl bestehende Fraktion bis 150° (8—9 mm) (Ölbad bis 170°), die in der Vorlage charakteristisch erstarrte, während bei gleichem Druck von 150—162° (Ölbad bis 190°) 13.2 g Phenylphenetol übergingen und nur ein kleiner etwa 3 ccm ausmachender sirupöser Rest blieb. Aus der unmittelbar vor dem Phenylphenetol übergegangenen Fraktion bis 150° wurde nach Erstarren des Diphenyls, Absaugen der Flüssigkeit und nochmalige Destillation derselben noch 1 g Phenylphenetol gewonnen, so daß sich die Gesamtausbeute auf 70.7 % belief. Die Reinheit der aus beiden Fraktionen gewonnenen Substanz wurde durch Analyse festgestellt.

Analyse der Hauptfraktion:

0.2860 g Sbst.: 0.8912 g CO_2, 0.1764 g H_2O.
$C_{14}H_{14}O$. Ber. C 84.83, H 7.09.
Gef. » 84.99, » 6.90.

Analyse der Nebenfraktion:

0.1762 g Sbst.: 0.5474 g CO_2, 0.1146 g H_2O.
$C_{14}H_{14}O$. Gef. C 84.73, H 7.27.

III. 1. Phenäthyl-acetat aus ω-Phenylphenetol.

10 g Phenylphenetol, 20 ccm Eisessig und 5 ccm 70-prozentige Schwefelsäure (s = 1.62) wurden 48 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten war die vorher bestehende Schichtung der Flüssigkeit geschwunden. Es wurde nun in Wasser gegossen, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, die violette Lösung mit Äther extrahiert, mit Wasser gewaschen, getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rest im Vakuum fraktioniert.

Das Acetat des Phenyläthylalkohols ging von 109—117° (17 mm) bei einer Ölbadtemperatur bis 145° aus der Kolonne in Menge von 4.5 g über. Dies entspricht einer Ausbeute von gegen 65 % der Theorie unter Berücksichtigung dessen, daß ca. 1.5 g Phenylphenetol unverändert waren. Es hinterblieb ein Rückstand von ca. 1 g. Das äußerst angenehm und charakteristisch riechende Acetat wurde identifiziert durch Destillation bei Atmosphärendruck und Bestimmung des spez. Gewichts, das sich zu 1.0374 (15°) ergab.

2. ω-Phenyl-äthylamin aus Benzylcyanid.

Die Reduktion von Benzylcyanid mit Natrium in siedender alkoholischer Lösung soll nach Ladenburg sehr gut verlaufen, doch ist eine Ausbeute in den betreffenden Arbeiten[1]) nicht angegeben. Wir haben im günstigsten Falle 53.4 % der Theorie an Ausbeute erhalten und verfuhren dabei folgendermaßen:

---

[1]) Diese Berichte **18**, 2956 [1885]; **19**, 783 [1886].

Zu einer auf einem Baboblech in einem $^3/_4$ l fassenden Rundkolben zum Sieden erhitzten Lösung von 50 ccm Benzylcyanid in 350 ccm absolutem Alkohol wurden 40 g Natrium (die theoretisch nötige Menge) durch das Kühlrohr des sehr langen Rückflußkühlers sehr schnell, in 15 Minuten, zugegeben. Nach einer weiteren Stunde war alles Natrium in Lösung. Jetzt wurden, während das Gemisch noch warm war, 150 ccm Wasser zugesetzt und der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert. Der wäßrige alkalische Rückstand wurde mit Wasserdampf destilliert und das Übergegangene (3 l) nach dem Ansäuern mit 9 ccm konzentrierter Schwefelsäure (D = 1.84) auf dem Dampfbade zur Trockne verdampft. Die Menge des so gewonnenen schwefelsauren Phenyläthylamins betrug 39.1 g, was der oben angeführten Ausbeute entspricht.

3. ω-Phenyl-äthylalkohol aus ω-Phenyläthylamin.

Zu 4.19 g Natriumnitrit (2 Mol.), gelöst in 5 ccm Wasser bei 50—60°, wurden 10.35 g schwefelsaures Phenyläthylamin (1 Mol.), gelöst in 30 ccm Wasser von 50—60°, in einen kleinen mit Rückflußkühler verbundenen Kolben gegeben. Sogleich setzte unter Selbsterwärmung eine stürmische Reaktion ein, bei der etwas salpetrige Säure entwich, während sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein hellbraunes Öl abschied. Nach etwa 25 Minuten war das Gemisch erkaltet.

Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 3 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt. Es folgte Ausäthern, Trocknen über Natriumsulfat und Rektifikation des vom Äther befreiten braunen Öls im Vakuum an der Kolonne. Bei einem Druck von 17 mm wurden zwei Fraktionen aufgefangen, von denen die eine bei 60—100° (Badtemperatur 114—126°), die andere bei 100—104° (Ölbad 128—200°) überging. Der größte Teil des zweiten Destillates sott zwischen 102—104°.

Nochmaliges Fraktionieren beider Destillate aus einem kleinen Kölbchen ohne Kolonne lieferte unter 17 mm Druck eine Portion von 0.45 g mit dem Sdp. 70—99° und eine von 2.85 g, siedend bei 99—104° (Ölbad 120—140°).

Letztere stellt den normalen Phenyläthylalkohol dar, der somit in etwa 38 % Ausbeute entsteht. Er wurde charakterisiert durch Elementaranalyse und Darstellung seines Phenylurethans vom Schmp. 79—80°.

IV. 1. Phenylmethylvinyl-acetat, $C_6H_5.C\begin{cases}CH_3\\CH.O\,CO\,CH_3\end{cases}$

Molekulare Mengen von Essigsäureanhydrid (7 ccm) und Hydratropaaldehyd (9.5 ccm), letzterer dargestellt über den β-Phenyl-

Methyl-Glycidsäureäthylester[1]), wurden mit 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 5 Stunden lang im Ölbad von 140—150° zum schwachen Sieden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die berechnete Menge wasserfreies Natriumacetat zugesetzt, um die freie Schwefelsäure abzustumpfen, und darauf bei vermindertem Druck destilliert.

Nachdem bis 110° (8—9 mm) Essigsäureanhydrid und etwas unveränderter Aldehyd übergegangen waren, wurden von 115—122° (8—9 mm) (Badtemperatur 155—180°) 9 g einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit aufgefangen, die an einer kurzen Kolonne bei 8—9 mm rektifiziert wurde. Es wurde ein Vorlauf bis 120° (Badtemperatur bis 150°) erhalten, während die Hauptmenge, von 120—122° siedend, das Vinylacetat darstellte (6.3 g), eine leicht bewegliche wasserhelle Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch. Permanganat wird sehr energisch entfärbt, ebenso Bromwasser:

0.2552 g Sbst.: 0.7025 g CO_2, 0.1560 g H_2O.
$C_{11}H_{12}O_2$. Ber. C 74.94, H 6.88.
Gef. » 75.08, » 6.83.

2. Acetat des Hydratropaalkohols, $C_6H_5.CH(CH_3)CH_2.O.CO.CH_3$.

4 g des vorher beschriebenen Vinylacetats, gelöst in 25 ccm wasserfreien Äthers, wurden bei Gegenwart von Platinschwarz (bereitet nach O. Löw)[2]) 7—8 Stunden mit einem kräftigen Wasserstoffstrom behandelt. Die abgesaugte Lösung wurde nach Abdunsten des Äthers der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 10 mm Quecksilber ging neben einem gegen 100° siedenden Vorlauf von 1 ccm ein Destillat von 103—105° (Bad 130—150°) in Menge von 2.5 ccm über, eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Das Verschwinden der Doppelbindung wurde durch die Beständigkeit gegen Brom und Permanganat erwiesen. Die Menge der vorliegenden Substanz war zu gering, um einen Verseifungs-Versuch zu gestatten.

0.2308 g Sbst.: 0.6275 g CO_2, 0.1766 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74.15, H 7.86.
Gef. » 74.15, » 8.55.

---

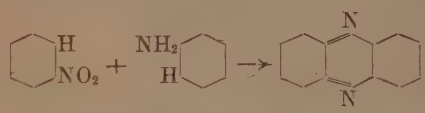
[1]) Compt. rend. **1904**, 1214. [2]) Diese Berichte **23**, 289 [1890].

344. A. Wohl und M. Lange: Über Amido-phenazine.

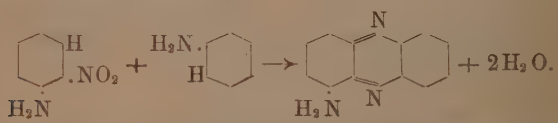
[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 28. Juni 1910.)

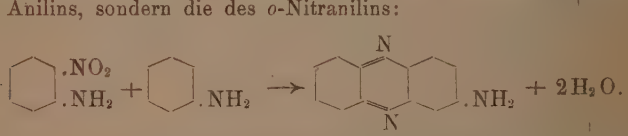
Vor einigen Jahren hat der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Aue die Einwirkung von Nitrobenzol und Nitrotoluol auf Anilin bezw. Naphthylamin bei Gegenwart von Alkali näher untersucht. Es wurden dabei neben Phenazinoxyden Phenazine erhalten im Sinne der Gleichung:



Es lag nun nahe, mittels dieser Reaktion unter Ersatz des Nitrobenzols durch *o*-Nitranilin zu bisher unbekannten Amidophenazinen zu gelangen, welche die Amidogruppe in *α*-Stellung zum Phenazin-Stickstoff enthalten:



Alkali als Kondensationsmittel war von vornherein ausgeschlossen, da *o*-Nitranilin für sich schon bei gelinder Wärme davon zersetzt wird. Arbeitet man jedoch unter Bedingungen, bei denen die Reaktionsmasse sauer bleibt, so entstehen in der Tat mit *o*-Nitranilin Amidophenazine, allerdings nicht die erwarteten *α*-, sondern die bereits bekannten *β*-Amidoverbindungen. Es reagiert also hier nicht die NH_2-Gruppe des Anilins, sondern die des *o*-Nitranilins:



Daß hierbei Anilin mit der 4-Stellung in Bindung tritt, wird durch den Umstand bestätigt, daß die Kondensation ausbleibt, wenn die *p*-Stellung besetzt ist, wie z. B. beim *p*-Toluidin.

Am besten gelingt die Darstellung von Phenazinen aus Anilin oder *α*-Naphthylamin. Bei Anwendung von substituierten Anilinen (Diäthylanilin) oder von Homologen (*o*-Toluidin) oder von Phenol tritt nur noch in weitaus geringerem Maße Phenazinbildung ein. Namentlich bei den Phenolen scheint die Reaktion wesentlich anders zu

verlaufen. Wendet man statt Anilin Formanilid an, so erhält man unter Abspaltung der Formylgruppe Amidophenazin.

Amidophenazin.

1.4 g *o*-Nitranilin und 1.3 g salzsaures Anilin werden im Reagensglas zusammengeschmolzen und in die etwas abgekühlte Schmelze 4.2 g frisch geschmolzenes und fein gepulvertes Chlorzink eingetragen. Dann wird die Masse im Ölbad auf 180—185° unter Umrühren erhitzt. Nach ca. 5 Minuten tritt lebhafte Reaktion ein unter Entweichen von Wasser und Nitranilindämpfen; die Schmelze wird dann dickflüssig. Nach ½-stündigem Erhitzen läßt man erkalten, erwärmt mit 20 ccm Wasser und verreibt die Schmelze mit 15 ccm Natronlauge. Dabei tritt Ammoniakgeruch auf. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, wobei das Zink größtenteils ins Filtrat geht, und nach dem Trocknen im Vakuum sublimiert. Es destilliert zunächst etwas Nitranilin und dann etwa 0.5 g Amidophenazin in den bekannten roten Nadeln vom Schmp. 283° unkorr. (286½—287° korr.). Extraktion der Schmelze mit Alkohol und Sublimation des Extraktrückstandes gibt die gleiche Ausbeute. Nach 2-maligem Umkrystallisieren schmilzt das Produkt konstant, aber unscharf bei 288° (korr.), es sintert schon bei 281°.

0.1004 g Sbst.: 18.6 ccm N (17.5°, 767 mm).

$C_{12}H_9N_3$. Ber. N 21.58. Gef. N 21.71

o-Nitranilin mit Formanilid.

12.1 g Formanilid + 14 g *o*-Nitranilin werden im Rundkolben (250) im Ölbad auf 190° (innen) erhitzt und dazu im Laufe von 1½ Stunden unter Rühren 41 g gepulvertes Chlorzink zugefügt. Durch zeitweiliges Herausnehmen des Kolbens aus dem Ölbad wurde eine zu stürmische Reaktion verhindert. Nachdem alles Chlorzink eingetragen war, wurde noch ½ Stunde bei 190° gehalten. Dann wurde die Schmelze mit 50 ccm Wasser erwärmt, nach dem Erkalten mit 120 ccm konzentrierter Natronlauge verrieben, abgesaugt und mit etwas Lauge nachgewaschen. Der Rückstand wurde nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol extrahiert, der Alkohol abdestilliert und der Extraktrückstand im Vakuum sublimiert. So wurden 3 g zum Teil sehr gut ausgebildete, glänzende, rote Nadeln erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Xylol bei 286° und nach dem zweiten Umkrystallisieren bei 288° (korr.) schmolzen; das Sintern begann im ersten Fall schon bei 260°, im zweiten Fall bei 275°.

0.1387 g Sbst.: 25.6 ccm N (19.2°, 761 mm).

$C_{12}H_9N_3$. Ber. N 21.58. Gef. N 21.32.

Da in der Literatur der Schmelzpunkt des Amidophenazins zu 274° angegeben ist, wurde Amidophenazin durch Oxydation von Diamidodiphenylamin (aus 1.2.4-Chlordinitrobenzol + Anilin und nachfolgende Reduktion mit Eisen und Salzsäure) mittels Bleioxyd [1]) dargestellt und nach der Originalvorschrift 2-mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Dieses Produkt zeigte genau denselben Zersetzungspunkt, wie das aus Nitranilin und Anilin dargestellte. Nochmals aus Xylol umkrystallisiert, blieb die Substanz unverändert. Eine Mischprobe verhielt sich ebenso.

Amido-naphthophenazin.

1.4 g *o*-Nitranilin + 1.4 g Naphthylamin + 4.1 g Chlorzink werden wie vorher gemischt und auf 150° erhitzt. Nach ca. 4—5 Minuten tritt Reaktion ein; die Temperatur steigt bis auf 180° und wird noch 30 Minuten dabei gehalten. Die Schmelze liefert, wie beim Amidophenazin behandelt, ca. 0.5 g Sublimat, das unscharf bei ca. 293° schmilzt. Aus Xylol krystallisiert das Produkt in gelbbraunen, glänzenden Prismen, die bei ca. 294° unter Zersetzung schmelzen.

345. A. Wohl und R. Maag: Darstellung der Brenztraubensäure.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Labor. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 28. Juni 1910.)

Bei rascher Destillation der Weinsäure für sich entsteht zwar ein hoher Prozentsatz an flüchtigen Säuren (als Brenztraubensäure berechnet über 70% der Theorie), aber es überwiegen Essigsäure und andere Umsetzungsprodukte, so daß an reiner Brenztraubensäure nur sehr geringe Mengen erhalten werden. Emil Erlenmeyer [2]), der den Zusatz von Bisulfat bei der Weinsäuredestillation vorgeschlagen hat, gibt eine Ausbeute von 50—60% der Theorie an Brenztraubensäure vom Sdp. 165—170° an, hat aber die Art des Arbeitens nicht näher beschrieben. Döbner [3]), der diese Lücke ausfüllte, schreibt 4—5-stündige Destillation aus dem Ölbade unter 220° und in einem sehr geräumigen Kolben vor und verzeichnet eine regelmäßige Ausbeute von 50% der Theorie, Simon [4]) erhält 60% der Theorie, braucht aber auch sehr große Destillierkolben und innigste Mischung der feinst gepulverten Materialien. E. Fischers Anleitung zur Darstellung organischer Präparate schließt sich Döbners Vorschrift an, gibt aber nur eine Ausbeute von

[1]) Diese Berichte **3**, 127 [1870]; **28**, 2969 [1895]; **29**, 1875 [1896].
[2]) Diese Berichte **14**, 32 [1881]. [3]) Ann. d. Chem. **242**, 269.
[4]) Bull. soc. chim. [3] **13**, 335.

32—42 % der Theorie. Das Döbnersche Verfahren ist dabei durch die Notwendigkeit, sehr große Ölbäder zu benutzen und durch das lästige Schäumen der Reaktionsmasse recht unbequem. Gelegentlich synthetischer Versuche, zu denen Brenztraubensäure in größerem Maßstabe gebraucht wurde, haben wir das Erlenmeyersche Verfahren unter wechselnden Versuchsbedingungen nachgeprüft und gefunden, daß die Bedingung für ein bequemes Arbeiten und vortreffliche Ausbeuten gerade in der entgegengesetzten Richtung liegen, wie sie die besonderen Vorsichtsmaßnahmen der Döbnerschen Vorschrift anzuzeigen scheinen. Das Wesentliche der Neuerung ist die Benutzung einer Metallretorte und rasches Erhitzen mit starker Flamme. Unter diesen Umständen können 500 g gestoßene Weinsäure mit 780 g technischem Kaliumbisulfat grob gemischt aus einer Kupferretorte von 2 l Inhalt destilliert werden, ohne daß der Inhalt störend aufschäumt oder gar übersteigt. Die Kupferretorte wird gegen den ziemlich starken Angriff des geschmolzenen Bisulfates innen zweckmäßig durch eine Auskleidung mit Asbestpapier und Wasserglas geschützt und mit einem kräftigen Gaskocher (Fletschers Radialbrenner) erhitzt: die Destillation dauert ½ Stunde. Das Destillat fängt man in einer mit Kältegemisch gekühlten Vorlage auf, die außerdem mit einem aufsteigenden Kühler verbunden ist; ein Wattepfropf am Ende des Kühlers hält noch ein wenig sonst nicht kondensierbare Brenztraubensäure zurück. Gewicht des Destillates 350 g, daraus werden durch fraktionierte Destillation an der 5-Kugelkolonne im Vakuum 176 g reine krystallisierte Brenztraubensäure, Sdp. 59—60° bei 12 mm (Badtemperatur 70°) gewonnen, entsprechend einer Ausbeute von 60 % der Theorie. Vorlauf 134 ccm = 142 g, darin sind nach Titration und spez. Gewicht noch 27 g Brenztraubensäure enthalten, somit insgesamt 193 g entsprechend 69 % entstanden.

Die vorstehende Beobachtung ist im Zusammenhang mit noch nicht abgeschlossenen Arbeiten gemacht worden, für welche die Jubiläumsstiftung für die Deutsche Industrie in dankenswerter Bereitwilligkeit Mittel zur Verfügung gestellt hat.

---

346. Emil Fischer und Géza Zemplén: Nachtrag zu den Mitteilungen über ε-Amino-α-guanido-capronsäure[1]) und über neue Synthese von Amino-oxysäuren und von Piperidonderivaten[2]).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

Bei der Spaltung der ε-Benzoylamino-α-guanido-capronsäure mit Salzsäure entsteht, wie schon berichtet, das Dihydrochlorid eines Anhydrids der ε-Amino-α-guanidocapronsäure, welche wir mit dem salzsauren Kreatinin verglichen haben. Um daraus die freie Base,

[1]) Diese Berichte **43**, 934 [1910]. [2]) Diese Berichte **42**, 4878 [1909].

für die wir den Namen ε-Amino-α-guanido-capronsäure-Anhydrid beibehalten wollen, zu gewinnen, haben wir folgenden etwas umständlichen Weg einschlagen müssen. Die kalte, wäßrige Lösung des Dihydrochlorids wird kurze Zeit mit überschüssigem Silbersulfat geschüttelt, bis alles Chlor gefällt ist. Aus dem Filtrat entfernt man das Silber und die Schwefelsäure quantitativ durch Salzsäure und Barytwasser und verdampft schließlich die klare Flüssigkeit unter vermindertem Druck zur Trockne, wobei eine fast farblose, undeutlich krystallinische Masse zurückbleibt. Die aus 2 g Hydrochlorid erhaltene Menge wird in 15 ccm heißem Methylalkohol gelöst, mit 5 ccm Äthylalkohol versetzt, und im Exsiccator langsam verdunstet. Die Base scheidet sich dann als farbloses, krystallinisches Pulver ab, welches aber unter dem Mikroskop keine charakteristische Form zeigt. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug ungefähr die Hälfte des salzsauren Salzes. Für die Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1698 g Sbst.: 0.3075 g CO_2, 0.1275 g H_2O. — 0.1702 g Sbst.: 49.0 ccm N über 33-proz. Kalilauge (21°, 756 mm).

$C_7H_{14}ON_4$ (170.15). Ber. C 49.37, H 8.29, N 32.94.
Gef. » 49.39, » 8.40, » 32.77.

Die Base färbt sich im Capillarrohr gegen 175—185° ziegelrot, und gibt gegen 190° unter Gasentwicklung eine braungelbe Flüssigkeit. Sie ist in Wasser leicht löslich und reagiert stark alkalisch. In heißem Methylalkohol ist sie noch ziemlich leicht löslich, schwerer in Äthylalkohol und fast unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat und wenig Ammoniak einen dicken, weißen Niederschlag. Dieser löst sich in überschüssigem Ammoniak, aber unmittelbar nachher entsteht in der Lösung ein neuer Niederschlag, der von dem ersten schon durch die äußere Form unterschieden ist. Beim Schütteln der wäßrigen Lösung der Base mit Silberoxyd entsteht eine unlösliche Silberverbindung. Deshalb läßt sich die Base nicht direkt aus dem Hydrochlorid durch Silberoxyd isolieren. Kocht man die wäßrige Lösung des salzsauren Salzes mit nicht zu viel Fehlingscher Lösung, so wird diese entfärbt, und nach einiger Zeit entsteht ein fast farbloser Niederschlag. Letzterer bildet sich rascher, wenn man von vornherein einen Überschuß an Fehlingscher Lösung anwendet, wobei dann aber keine völlige Entfärbung eintritt.

Außer dem früher beschriebenen Dihydrochlorid und dem kurz erwähnten Pikrat haben wir noch das Chloroplatinat dargestellt, das die Zusammensetzung $C_7H_{14}ON_4 + H_2PtCl_6$ hat, und also dem Dihydrochlorid entspricht. Um es zu bereiten, übergießt man das salzsaure Salz mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Platinchlorid im Überschuß. Zu-

erst findet Lösung statt, aber sehr bald fällt das Chloroplatinat als gelbes krystallinisches Pulver. Es ist in Wasser recht leicht, in absolutem Alkohol aber sehr schwer löslich. Aus heißem verdünntem Alkohol kommt es rasch in mikroskopischen gelben und ziemlich derben Krystallen, die sich beim raschen Erhitzen zwischen 220 und 230° grau färben und von 230—240° unter Gasentwicklung ganz zersetzen. Für die Analyse waren sie im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1940 g Sbst.: 0.1042 g CO_2, 0.0533 g H_2O. — 0.2970 g Sbst.: 0.0993 g Platin.

$C_7H_{16}ON_4PtCl_6$ (579.93). Ber. C 14.49, H 2.78, Pt 33 63.
Gef. » 14.65, » 3.07, » 33.43.

Wie früher schon erwähnt, wird auch die *m*-Nitrobenzoyl-δ-amino-α-bromvaleriansäure durch die starke wäßrige Guanidinlösung rasch angegriffen, aber das hierbei entstehende Produkt unterscheidet sich von der ε-Benzoylamino-α-guanidocapronsäure durch die große Löslichkeit in Wasser bezw. in der Guanidinlösung. Erst durch Zusatz von Alkohol und Äther und langes Stehenlassen ist es uns gelungen, ein krystallinisches Produkt abzuscheiden und auch durch Umlösen aus wenig heißem Wasser zu reinigen. Aber die Ausbeute war so wenig befriedigend, daß wir die Versuche mit Rücksicht auf die von besserem Erfolge begleitete Untersuchung des Hrn. S. P. L. Sörensen[1]) über die δ-Benzoylamino-α-guanidovaleriansäure abgebrochen haben.

In der Mitteilung über »Neue Synthese von Amino-oxysäuren und von Piperidon-Derivaten« haben wir angegeben, daß sich aus den hydrolytischen Spaltprodukten der Gelatine ein amorphes und deshalb nicht analysiertes Präparat abscheiden ließ, welches gewisse Ähnlichkeit mit dem synthetisch erhaltenen β-Oxy-α-piperidon zeigte. Eine eingehende Untersuchung des Produktes hat aber ergeben, daß es größtenteils aus Anhydriden von α-Aminosäuren bestand, und es ist uns nicht gelungen, daraus β-Oxy-α-piperidon oder die entsprechende δ-Amino-α-oxyvaleriansäure zu isolieren. Wir halten es deshalb für überflüssig, die umständlichen Methoden, die bei dieser Untersuchung zur Anwendung kamen, näher zu beschreiben.

Was die von uns empfohlene Umwandlung von α-Bromsäuren in die zugehörigen Oxysäuren durch Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat betrifft, so glauben wir nachträglich darauf hinweisen zu müssen, daß die Darstellung der Glykolsäure aus Chloressigsäure durch vielstündiges Erhitzen mit Wasser und Calciumcarbonat längst bekannt ist und im großen benutzt wird, weil das Calciumglykolat besonders gut krystallisiert. — Aber daß der Ersatz des Broms durch Hydroxyl

[1]) Diese Berichte **43**, 649 [1910].

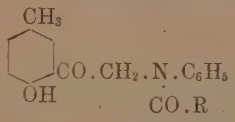
unter gleichen Bedingungen so außerordentlich rasch, in 10—15 Minuten, stattfindet, und daß deshalb das Calciumcarbonat in vielen Fällen als milde Base ausgezeichnete Resultate bei dieser Reaktion gibt, war vor unseren Versuchen nicht bekannt und konnte auch nach der großen Arbeit von Lossen[1]) über halogenierte aliphatische Säuren nicht einmal vermutet werden.

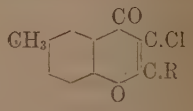
347. K. Auwers: Über *C*- und *O*-Acylderivate der Cumaranone oder 2-Oxycumarone.

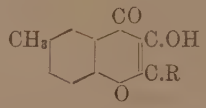
[Mitbearbeitet von K. Müller und R. Apitz.]

(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

Läßt man auf die Ester des *o*-Chloraceto-*p*-kresols organische Basen einwirken, so entstehen, wie früher[2]) gezeigt, unter Wanderung der Säurereste Verbindungen des Typus I, doch bilden sich daneben regelmäßig noch andere stickstoffhaltige Substanzen. Auf Grund ge-

I. 

II. 

III. 

wisser Überlegungen hoffte man die Menge dieser Nebenprodukte herabdrücken zu können, wenn man dem Gemisch der reagierenden Körper ein mildes Alkali, z. B. Soda oder Pottasche, hinzufügte. Indessen nahm die Reaktion nunmehr einen ganz unerwarteten Verlauf, denn an Stelle der verschiedenen Stickstoffverbindungen wurden ausschließlich stickstofffreie Körper gewonnen; statt der organischen Basen hatte also lediglich das Alkalicarbonat auf die Ester eingewirkt.

Die neuen Verbindungen, die in den bisher untersuchten Fällen in vortrefflicher, mitunter fast quantitativer, Ausbeute erhalten werden,

[1]) Ann. d. Chem. **300**, 1; **342**, 112.
[2]) Ann. d. Chem. **364**, 151, 168 [1909].

unterscheiden sich in ihrer empirischen Zusammensetzung von den Ausgangsmaterialien durch den Mindergehalt von 1 Mol.-Gewicht Chlorwasserstoff. Zunächst glaubte man, in ihnen Chromonole ($R = CH_3$) und Flavonole ($R = C_6H_5$) erblicken zu dürfen, deren Entstehung die Formeln II und III genügend verständlich machen. Für diese Auffassung sprach eine ganze Reihe von Tatsachen: die fraglichen Substanzen werden von Laugen und Sodalösung aufgenommen; sie bilden, wie die Flavonole, intensiv gelbe, mehr oder weniger schwer lösliche Natriumsalze; sie besitzen ein reaktionsfähiges Hydroxyl, denn sie lassen sich in Äther und Ester verwandeln; oxydierende Mittel endlich, beispielsweise Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung, führen die Substanzen in *p*-Homosalicylsäure und die dem Radical R entsprechende Säure — Essigsäure, Benzoesäure usw. — über. Auch die Indifferenz des in erster Linie untersuchten Phenylderivates gegen Ketonreagenzien entsprach durchaus den Beobachtungen v. Kostaneckis bei den Flavonen und deren Abkömmlingen.

Indessen blieben doch einige Zweifel an der Richtigkeit dieser Auffassung bestehen. Unsere Körper lösen sich sämtlich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe und grüner Fluorescenz auf, während nach den Angaben v. Kostaneckis die Flavonole und Chromonole nur blaßgelbe Lösungen mit Schwefelsäure geben. Ferner liegen die Schmelzpunkte unserer Substanzen für Flavonderivate auffallend tief, und endlich weichen sie auch in ihrem Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure von jenen Verbindungen ab.

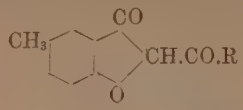
Um Klarheit zu schaffen, stellte ich gemeinsam mit Hrn. K. Müller das 2-Methyl-flavonol dar[1]) und verglich es mit dem aus dem Benzoesäureester des *o*-Chloraceto-*p*-kresols und Pottasche gewonnenen Körper, der mit ihm hätte identisch sein sollen. Die beiden Substanzen waren jedoch gänzlich verschieden, wie schon die Schmelzpunkte bewiesen, denn das Flavonol schmilzt bei 196—197°, die isomere Verbindung dagegen bei 112°. Ebenso verschieden von einander sind die Derivate der beiden Körper. Damit war bewiesen, daß die fraglichen Verbindungen nicht zur Klasse der Benzopyrone gehörten.

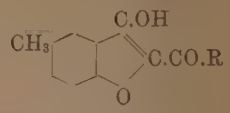
Nach dieser Feststellung kam für diese Körper nur noch eine Formulierung in Frage, mit der sich die beobachteten Tatsachen vereinigen ließen. Es konnten in ihnen Ketoderivate des 4-Methyl-

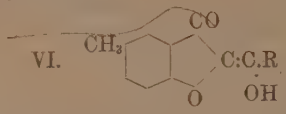
---

[1]) Vergl. diese Berichte **41**, 4240 f. [1908].

cumaranons vorliegen, für die folgende drei desmotropen Symbole in Betracht zu ziehen waren:

IV. 

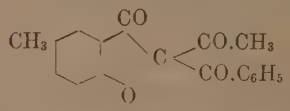
V. 

VI. 

Die Bildung von Salzen, Äthern und Estern, desgleichen die oxydative Aufspaltung zu *p*-Homosalicylsäure wird durch diese Formeln ebensogut erklärt wie durch die ursprünglich angenommenen. Dagegen war die vermeintliche Indifferenz der Substanzen gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid nicht mehr ohne weiteres verständlich. Es ergab sich jedoch, daß diese Eigentümlichkeit auf die Verbindungen beschränkt ist, in denen R ein aromatisches Radikal ist. Aus der Acetylverbindung ($R = CH_3$) ließen sich ohne Schwierigkeiten die üblichen Ketonderivate gewinnen, und auch ihr Methyläther erwies sich als ein Keton. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen Unterschieden, wie in ähnlichen Fällen, um sterische Einflüsse.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, welche der drei oben angeführten Formeln für diese Ketone und ihre Derivate zu wählen ist. Wenn auch die zu diesem Zweck angestellten Versuche noch nicht ganz abgeschlossen sind, so beweisen doch bereits die bis jetzt gewonnenen Ergebnisse meines Erachtens mit genügender Sicherheit, daß sowohl die Stammsubstanzen wie ihre Salze, Äther und Ester dem Schema V entsprechen.

Ganz ausgeschlossen ist zunächst, daß sich die Acylderivate dieser Ketone, die man leicht nach Schotten-Baumann oder nach der Pyridinmethode gewinnt, von der Formel IV ableiten, denn dann müßte bei der Benzoylierung der Acetoverbindung und bei der Acetylierung der Benzoverbindung das gleiche Triketon entstehen, das



bei der Behandlung mit Alkali nach der Claisenschen Regel vermutlich den Essigsäurerest abspalten, also das Benzoderivat liefern würde. Tatsächlich erhält man jedoch bei jenen Operationen zwei verschiedene Substanzen, von denen jede bei der Verseifung in das

Keton, aus dem sie entstanden, zurückverwandelt wird. Die Acylverbindungen sind demnach *O*-Ester.

Eine Wahl zwischen den übrig bleibenden Formeln V und VI ermöglicht der Umstand, daß, wie bemerkt, die Stammsubstanzen leicht die üblichen Reaktionen der Ketone geben, wenn R ein Alkyl ist, dagegen indifferent sind, wenn R ein Aryl ist. Dieses Verhalten wäre unverständlich, wollte man den Körpern die Formel VI erteilen, da sich in diesem Falle das Radikal R in größerer Entfernung von dem Carbonyl befinden würde, und überdies erfahrungsgemäß die Ketogruppe in den Cumaranonderivaten sehr reaktionsfähig ist. Dagegen erklärt das Schema V diesen Unterschied ohne weiteres; auch sei daran erinnert, daß beispielsweise Semicarbazid auf Benzoylaceton schon bei mäßigem Erwärmen kräftig einwirkt, während beim Benzoylacetophenon zur Kondensation mehrstündiges starkes Kochen erforderlich ist[1]).

Eine andere Reihe von Versuchen hat zu dem Ergebnis geführt, daß im Einklang damit dem Methyläther der Acetoverbindung die Formel $CH_3.C_6H_3\langle\begin{matrix}C.OCH_3\\O\end{matrix}\rangle C.CO.CH_3$ zukommt, doch soll darüber erst später berichtet werden, da einige Punkte noch weiterer Aufklärung bedürfen.

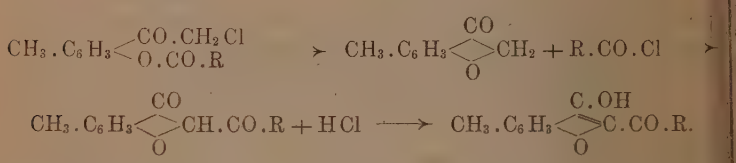
Für die Stammsubstanzen könnte neben Formel V noch Nr. IV in Frage kommen, wenn man annehmen wollte, daß bei ihrer Überführung in Ester und Äther eine Verschiebung von Bindungen stattfindet. Da jedoch diese Substanzen nicht nur in Laugen, sondern auch in kohlensauren Alkalien löslich sind und mit Eisenchlorid Färbungen geben, wird man sich auf Grund der Erfahrungen, die beim Studium der isomeren Formen acyclischer β-Diketone gesammelt worden sind, bei ihrer Formulierung gleichfalls für das Schema V entscheiden.

Dadurch sind diese Substanzen rationell als 1-Acyl-2-oxycumarone oder als *C*-Acylderivate des 2-Oxycumarons zu bezeichnen. Isomer mit ihnen sind die *O*-Acylverbindungen $C_6H_4\langle\begin{matrix}C.O.CO.R\\O\end{matrix}\rangle CH$, die bei der Acylierung der Cumaranone nach der Schotten-Baumannschen Methode entstehen; eine Reaktion, die zum ersten Male von Procházka[2]) im Laboratorium von P. Friedlaender

[1]) Posner, diese Berichte **34**, 3984 [1901].
[2]) Inaug.-Diss., S. 18, Zürich 1907.

durchgeführt worden ist. Die Ester unserer Ketone endlich stellen gemischte *O*, *C*-Diacylderivate der Oxycumarone dar.

Die hier mitgeteilte Bildungsweise dieser Oxycumaron-ketone ist recht merkwürdig und beweist von neuem die große Neigung, die zur Bildung des Cumaronringes besteht. Man könnte annehmen, daß bei der Reaktion zunächst aus den Estern des Chloracetokresols unter Abspaltung von 1 Mol.-Gew. Säurechlorid ein Cumaranon gebildet wird, das darauf sofort, gleichfalls unter dem Einfluß des anwesenden Alkalis, acyliert wird:



Die zweite Phase der Reaktion würde dann eine Acylierung nach Claisen darstellen.

Gegen diese Auffassung spricht jedoch der Umstand, daß es, nach mehrfach wiederholten Versuchen, nicht gelingt, fertiges 2-Methylcumaranon durch Kochen mit Benzoylchlorid, Pottasche und Benzol in das Keton vom Schmp. 112° überzuführen, es tritt vielmehr überhaupt keine Reaktion ein. Läßt man aber das Säurechlorid auf eine Lösung des Methylcumaranons in Natronlauge einwirken, so entsteht das isomere

O-Benzoat, $CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} C.O.CO\,C_6H_5 \\ O \end{matrix} > CH$.

Wahrscheinlich vollzieht sich daher die Bildung der hier besprochenen *C*-Acylverbindungen in einer Phase, indem der Säurerest sich vom Sauerstoff loslöst und gleichzeitig im Augenblicke des Ringschlusses an das jetzt in Nachbarstellung tretende Kohlenstoffatom hinübergleitet. Nach dieser Auffassung würde zur Ermöglichung des Ringschlusses dieselbe Wanderung eines Säureradikals freiwillig eintreten, die bei der Fries-Finckschen Synthese von *o*-Oxyketonen durch Erhitzen von Phenolestern mit Aluminiumchlorid erzwungen wird.

Die Auffindung und erste Untersuchung dieser Ketone geschah bei Gelegenheit einer mit Hrn. K. Müller ausgeführten Arbeit, während Hr. R. Apitz die weitere Bearbeitung übernahm. Der Anteil beider Herren an der Untersuchung ist im experimentellen Teil bei den einzelnen Verbindungen durch ein beigefügtes (M.) oder (A.) zum Ausdruck gebracht.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Experimentelles.

Das als Ausgangsmaterial dienende *o*-Chloraceto-*p*-kresol wurde anfangs aus *p*-Kresolmethyläther und Chloracetylchlorid gewonnen[1]), später dagegen ausschließlich nach dem einfacheren und ausgiebigeren Verfahren von Fries und Finck[2]) dargestellt.

Von den Estern dieses Oxyketons sind das Acetat[3]) (Schmp. 59°) und das Benzoat[4]) (Schmp. 92°) bereits beschrieben worden.

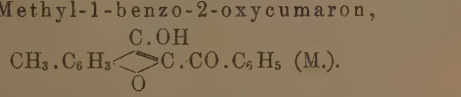
Das Anisoylderivat (M.) entsteht in guter Ausbeute, wenn man gleiche Gewichtsteile Chloraceto-*p*-kresol und Anisoylchlorid 4 Stunden im Ölbad auf 160—170° erhitzt. Man verreibt die nach dem Erkalten erstarrte Schmelze mit etwas Alkohol und krystallisiert die Substanz einmal aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin um.

Derbe, stark glänzende, an den Enden zugespitzte Prismen. Leicht löslich in Chloroform, mäßig in Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin. Schmp. 121.5°.

0.2802 g Sbst.: 0.1224 g AgCl.

$C_{17}H_{15}O_4Cl$. Ber. Cl 11.1. Gef. Cl 10.8.

4-Methyl-1-benzo-2-oxycumaron,



$CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C.OH\\O\end{matrix}>C.CO.C_6H_5$ (M.).

Ein Gemisch von benzoyliertem *o*-Chloraceto-*p*-kresol (1 Gew.-T.), frisch geglühter, fein gepulverter Pottasche (5 Gew.-T.) und trocknem Benzol (20 Gew.-T.) wird ungefähr 8 Stunden gekocht. Bereits beim Hinzufügen des Kaliumcarbonats zur erwärmten benzolischen Lösung färbt sich diese gelblich. Nach einiger Zeit ist der im Kolben suspendierte Niederschlag tief gelb geworden und erfüllt fast das ganze Gefäß. Um die Reaktion möglichst vollständig zu machen, ist es nötig, häufig umzuschütteln und das Festhaften der Substanz am Boden zu verhindern. Der Inhalt wird noch heiß auf einer geräumigen Nutsche abgesaugt, mit Benzol gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Das mehlfeine, gelbe Pulver nimmt man nun in Wasser auf, setzt Alkohol unter Erwärmen hinzu, bis alles klar gelöst ist, und kocht noch einige Minuten nach Zusatz von einigen Tropfen starker Natronlauge. Färbt sich hierbei die Lösung dunkelrot, so ist dies ein Zeichen, daß noch unverändertes Benzoat vorhanden war, das durch das Kochen mit Alkali zerstört wurde. Der Niederschlag war dann nicht gut mit

---

[1]) Auwers, Ann. d. Chem. **364**, 164 [1909].

[2]) Diese Berichte **41**, 4276 [1908].

[3]) Finck, Inaug.-Dissert., S. 26, Marburg 1908.

[4]) Ann. d. Chem. **364**, 167 [1909].

Benzol ausgewaschen worden. In diesem Falle entsteht beim Eingießen in Wasser eine amorphe rotbraune Fällung, die man zuvor abfiltriert. Aus der klaren wäßrigen Lösung setzt man durch Ansäuern das Reaktionsprodukt in Freiheit, das sich beim Stehen feinkrystallinisch abscheidet. Es wird abgesaugt und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 75—80% der Theorie.

Der Körper schmilzt bei 112° und kommt aus Alkohol in langen, schwachgelben, seidenfeinen Nadeln heraus, die sich beim Berühren oder auch beim Stehen in kleine, derbe, stark glänzende, vierseitige Platten umwandeln. Aus Ligroin scheidet er sich in derben, würfelförmigen Krystallen aus. Er ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig, schwieriger in Äther, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und schwer in Ligroin. Von Natronlauge oder Sodalösung wird er mit intensiv gelber Farbe gelöst und bildet ein schwer lösliches Alkalisalz. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystalle orangegelb, die Lösung ist rein gelb und fluoresciert grünlich. Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung des Körpers eine dunkelolivgrüne Färbung hervor.

0.1998 g Sbst.: 0.5639 g CO_2, 0.0917 g H_2O. — 0.2000 g Sbst.: 0.5587 g CO_2, 0.0885 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76.2, H 4.8.
Gef. » 76.9, 76.2, » 5.1, 5.0.

0.3984 g Sbst. in 20 g Benzol: 0.398° Gefrierpunktserniedrigung. — 0.1534 g Sbst. in 20 g Benzol: 0.158° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 252. Gef. 250, 243.

Gegen heißes Alkali ist der Körper ziemlich widerstandsfähig, denn er wird erst durch längeres Kochen mit Laugen zersetzt. Fügt man aber zu der heißen, alkalischen Lösung Wasserstoffsuperoxyd, so verschwindet die gelbe Farbe in wenigen Augenblicken und beim Ansäuern fällt ein schwer zu trennendes Gemisch von Benzoesäure und *p*-Homosalicylsäure, $\overset{4}{C}H_3.C_6H_3.(\overset{1}{O}H).\overset{2}{C}O_2H$, aus.

Eine Umsetzung der Verbindung mit Hydroxylamin war nicht zu erzielen, selbst wenn man die Substanz mit überschüssigem Hydroxylamin und Natronlauge tagelang stehen ließ oder stundenlang auf dem Wasserbade digerierte. Auch beim Erhitzen mit einem großen Überschuß von Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung im Rohr auf 100° blieb die Substanz unverändert.

Ebenso ergebnislos verliefen verschiedene Versuche zur Darstellung eines Phenylhydrazons oder eines Semicarbazons.

Dagegen läßt sich der Körper leicht in Ester überführen.

Das Acetat, $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CO.CO\,CH_3\\ \diagup\!\!\!\!\diagdown\\ O\end{matrix}C.CO\,C_6H_5$ (M.), erhält man, wenn man das Benzooxycumaron mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid kocht, oder wenn man es mit der gleichen Gewichtsmenge Acetylchlorid einige Stunden in Pyridin stehen läßt und die Lösung alsdann in verdünnte Schwefelsäure eingießt Im einen wie im anderen Falle erstarrt das Reaktionsprodukt rasch und kann nach dem Trocknen aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert werden.

Derbe, glänzende, sternförmig gruppierte, farblose Nadeln. Im allgemeinen sehr leicht löslich. Schmp. 81—82°. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure und beim Auflösen in diesem Mittel treten dieselben Farberscheinungen auf wie bei der Stammsubstanz. Alkoholische Laugen verseifen die Substanz rasch und liefern das Ausgangsmaterial zurück.

0.1776 g Sbst.: 0.4803 g CO_2, 0.0852 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_4$. Ber. C 73.5, H 4.8.
Gef. » 73.7, » 5.4.

Das Benzoat (M.) wird am zweckmäßigsten nach der Pyridinmethode dargestellt. Bei Verarbeitung kleiner Mengen — 1.5 g Substanz und 1 g Benzoylchlorid — ist die Reaktion schon nach ½ Stunde beendigt.

Aus Eisessig krystallisiert der Körper in farblosen, glänzenden Prismen, die bei 137° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, weniger in Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält sich die Verbindung wie die besprochenen Körper und wird, wie das Acetat, durch alkoholisches Alkali leicht verseift.

0.2079 g Sbst.: 0.5893 g CO_2, 0.0870 g H_2O.

$C_{23}H_{16}O_4$. Ber. C 77.5, H 4.5.
Gef. » 77.3, » 4.7.

Der Methyläther des Oxyketons ist bis jetzt nur einmal in kleiner Menge mit Hilfe von Natriummethylat und Jodmethyl dargestellt worden. Seine nähere Untersuchung steht noch aus.

4-Methyl-1-anisoyl-2-oxycumaron,

$CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C.OH\\ \diagup\!\!\!\!\diagdown\\ O\end{matrix}C.CO.C_6H_4.O\,CH_3$ (M.).

Darstellung analog der des Benzoylderivats.

Lange, dünne, schwefelgelbe, glänzende Nadeln aus Eisessig. Schmp. 145.5°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, mäßig in Äther und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin. Das Natriumsalz ist intensiv gelb und löst sich schwer in Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Krystalle der Substanz orangerot; die Lösung ist lebhaft gelb mit grüner Fluorescenz.

0.1983 g Sbst.: 0.5263 g CO_2, 0.0910 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.4, H 5.0.
Gef. » 72.4, » 5.1.

4-Methyl-1-aceto-2-oxycumaron, $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C.OH\\ \cdot\\ O\end{matrix}>C.CO.CH_3$ (M.).

Zur Darstellung dieses Körpers wurde in der Regel ein Gemisch von 25 g Acetyl-*o*-chloraceto-*p*-kresol, 125 g Pottasche und ½ l Benzol 8 Stunden unter kräftigem Umschütteln auf einem lebhaft siedenden Wasserbade gekocht. Die Ausbeute betrug häufig über 90 % der Theorie. Zur Reinigung verrieb man das aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes durch Säure ausgefällte Rohprodukt mit wenig Methylalkohol und krystallisierte den Körper darauf aus Ligroin und Petroläther um.

Lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 86—87°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Ligroin, schwer in Petroläther. Von wäßrigen Laugen und kohlensauren Alkalien wird die Substanz leicht aufgenommen. Mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystalle orangegelb und gehen mit gleicher Farbe in Lösung; auch fehlt die grünliche Fluorescenz nicht. Eisenchlorid färbt konzentrierte alkoholische Lösungen schmutzig violett, verdünnte dunkelgrün.

0.2000 g Sbst.: 0.5108 g CO_2, 0.0966 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_3$. Ber. C 69.5, H 5.3.
Gef. » 69.7, » 5.4.

Kocht man die Verbindung kurze Zeit mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung und säuert dann an, so scheidet sich reine *p*-Homosalicylsäure vom Schmp. 151° ab. Die Identität wurde überdies durch direkten Vergleich mit einem Präparat der Säure festgestellt, das durch Schmelzen des entsprechenden Aldehyds mit Ätzkali gewonnen worden war.

Der Benzoesäureester (A.) des Oxyketons wird leicht nach der Schotten-Baumannschen Methode erhalten.

Kleine, weiße, verfilzte Nädelchen aus Ligroin. Leicht löslich in den meisten Mitteln. Schmp. 128—129°. Wird durch alkoholisches Alkali zum 1-Aceto-2-oxycumaron verseift.

0.1757 g Sbst.: 0.4706 g CO_2, 0.0817 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_4$. Ber. C 73.5, H 4.8.
Gef. » 73.1, » 5.2.

Vermischt man konzentrierte, wäßrig-alkoholische Lösungen von äquimolekularen Mengen Oxyketon, Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat, so erstarrt das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit zu einem dichten Brei von gelblichen Nadeln, die das normale Semicarbazon (A.)

des Ketons darstellen. Auch bei Anwendung der doppelten Menge Semicarbazid entsteht der gleiche Körper.

0.1405 g Sbst.: 24.4 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{12}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 17.0. Gef. N 17.0.

Die Verbindung ist in den meisten Mitteln schwer oder gar nicht löslich, kann jedoch aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert werden. Man erhält sie dann bei Zusatz von Tierkohle in weißen, feinen Nadeln, andernfalls bleibt sie in der Regel gelblich gefärbt. Die Substanz färbt sich von etwa 195° an tief gelb, fängt an zu erweichen und schmilzt bei 202° unter Gasentwicklung. Auch aus warmem Eisessig, in dem sie erheblich löslicher ist, läßt sie sich umkrystallisieren, doch muß allzu langes und starkes Erhitzen vermieden werden, da sich der Körper sonst verändert.

Von kalter Natronlauge und heißer Sodalösung wird die Verbindung mit gelblicher Farbe aufgenommen; ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt und läßt auf Zusatz von Wasser das Semicarbazon unverändert wieder ausfallen. Erwärmt man es aber mit 30-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so wird es rasch unter Rückbildung des Oxyketons gespalten.

Ebenso leicht entsteht das Phenylhydrazon (A.) des Ketons, wenn man eine alkoholische Lösung der Komponenten in der Kälte einige Zeit stehen läßt, denn schon nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung des Kondensationsproduktes.

Gelbe, lange Nadeln aus Alkohol. Schmp. 128°, bei mäßig raschem Erhitzen. Leicht löslich in kaltem Benzol und warmem Eisessig, mäßig in Alkohol, schwer in Ligroin und Petroläther.

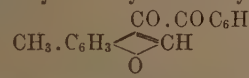
Die trockenen Krystalle werden von wäßrigen Laugen kaum gelöst; spritzt man aber die Substanz aus einer alkoholischen Lösung mit Wasser aus, so lösen sich die ausgeschiedenen Flocken in der Lauge auf.

0.1547 g Sbst.: 0.4141 g CO_2, 0.0883 g H_2O. — 0.1812 g Sbst.: 16.7 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{17}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 72.9, H 5.7, N 10.0.
Gef. » 73.0, » 6.4, » 10.3.

Kocht man eine alkoholische Lösung der Substanz längere Zeit, so bildet sich allmählich eine neue Verbindung, die höher schmilzt als das Hydrazon und sich nicht mehr in Alkalien löst. Die nähere Untersuchung dieser Substanz, in der vielleicht ein Pyrazolderivat vorliegt, steht noch aus.

O-Benzoyl-2-oxy-4-methylcumaron,



(A.).

Ein Gemisch von 4-Methylcumaranon (1 Gewichtsteil), Benzoylchlorid ($^5/_4$ Gewichtsteile) und Ätznatron (2 Gewichtsteile in 10-proz.

Lösung) wird kurze Zeit kräftig geschüttelt. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt verreibt man mit Methylalkohol und krystallisiert es aus dem gleichen Mittel um.

Gelbliche Nadeln vom Schmp. 64—65°. Leicht löslich in den meisten Mitteln.

0.1412 g Sbst.: 0.3955 g CO_2, 0.0644 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76.2, H 4.8.
Gef. » 76.4, » 5.1.

Durch gelindes Erwärmen mit alkoholischem Alkali wird der Ester in das 4-Methylcumaranon zurückverwandelt.

Greifswald, Chemisches Institut.

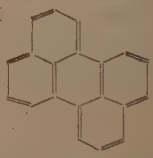
---

348. R. Scholl, Chr. Seer und R. Weitzenböck: Perylen, ein hoch kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{12}$.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

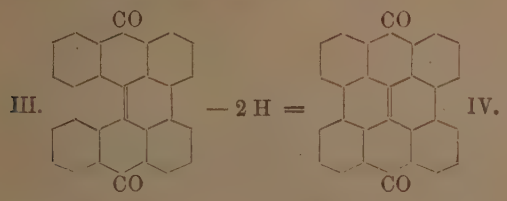
(Eingegangen am 2. Juli 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Betrachtungen, deren Darlegung an dieser Stelle zu weit führen würde, haben in uns den Wunsch entstehen lassen, den bis dahin unbekannten Kohlenwasserstoff

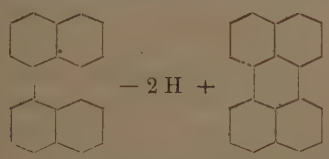
I.  oder II. 

von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}$ in die Hand zu bekommen. Je nachdem man die erste oder die zweite Art der Formulierung, wobei wir uns aus Zweckmäßigkeitsgründen der Kekuléschen alternierenden Doppelbindungen bedienen, ins Auge faßt, stellt sich derselbe dar als Abkömmling des Naphthalins (I) oder des Dihydroanthracens (II), und es lag von vornherein kein Grund vor, daran zu zweifeln, daß man diese beiden Stammkörper mit Erfolg zum Ausgangspunkt der Synthese werde machen können. Wenn wir im Folgenden das Naphthalin zu diesem Zwecke verwendet haben, so geschah es in der Überlegung, daß wir auf diesem Wege am raschesten zum Ziele gelangen würden.

Scholl und Mansfeld [1]) haben vor kurzem mitgeteilt, daß *meso*-Benzdianthron (III) beim Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 140—145° unter Verlust zweier Wasserstoffatome glatt in *meso*-Naphthodianthron verwandelt wird (IV):



Der Gedanke lag nahe, mittels dieses Reaktionsverfahrens vom 1.1'-Dinaphthyl zu dem gesuchten Kohlenwasserstoff zu gelangen:



In der Tat ist es uns unschwer gelungen, durch Erhitzen von 1.1'-Dinaphthyl mit wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 140° diesen Gedanken zu verwirklichen.

Dieser Erfolg bedeutete zunächst, daß die 8.8'-Stellungen des 1.1'-Dinaphthyls von Aluminiumchlorid angegriffen werden; aber man durfte daraus im allgemeinen den Schluß ziehen, daß auch die α-Stellungen im Naphthalin selbst der Einwirkung des Aluminiumchlorids zugänglich sein möchten, wie es ja auch gegenüber Antimontrichlorid und Zinntetrachlorid der Fall ist [2]). Diese Annahme konnte durch die bekannte Tatsache, daß unter den Einwirkungsprodukten von Aluminiumchlorid auf Naphthalin bisher nur das 2.2'-Dinaphthyl aufgefunden worden ist [3]), nicht beeinträchtigt werden. Wir haben also den Versuch gemacht, Naphthalin durch Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid direkt in den neuen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{12}$ zu verwandeln. Wirklich erhielten wir auch ein mit dem aus 1.1'-

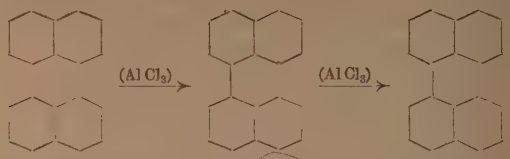
---

[1]) Diese Berichte **43**, 1737 [1910].

[2]) Smith, diese Berichte **10**, 1272, 1603 [1877]; Journ. Chem. Soc. **35**, 225.

[3]) Roux, Ann. chim. phys. [6] **12**, 294, 306 [1887]; Wegscheider, diese Berichte **23**, 3200 [1890]; Homer, Chem. Zentralbl. **1907**, II, 66, 600; **1908**, II, 878.

Dinaphthyl gewonnenen identisches Produkt, so daß also nun die Reaktionsfolge

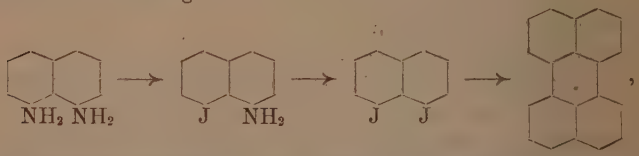


verwirklicht ist.

Es fehlte nun freilich noch der bündige Beweis, daß die zweite Bindung zwischen den beiden Naphthalinkernen sich in *peri*-Stellung zur ersten befindet.

Zum Zwecke dieses Beweises haben wir den neuen Kohlenwasserstoff auf einem dritten völlig eindeutigen Wege hergestellt. Wir gingen dazu aus vom *peri*-Naphthylendiamin, das uns im Zustande großer Reinheit seitens der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt wurde. Das *peri*-Naphthylendiamin verwandelten wir über das bekannte Azimid in *peri*-Jodnaphthylamin und weiter in *peri*-Dijodnaphthylamin. Als wir dieses mit Kupferpulver nach dem Ullmannschen Verfahren erhitzten, erhielten wir wiederum denselben Kohlenwasserstoff wie aus 1.1′-Dinaphthyl und Naphthalin.

Durch diesen Weg:



ist zugleich die Konstitution des Kohlenwasserstoffes eindeutig bestimmt. Danach könnte er nunmehr bezeichnet werden als *peri*-Dinaphthylen. Zur Vereinfachung der Bezeichnung von Derivaten haben wir diesen Namen zusammengezogen und nennen den Kohlenwasserstoff Perylen.

Perylen bildet in reinem Zustande glänzende gelbe (durch Sublimation) oder bronzefarbene (aus Lösungsmitteln) Krystallblätter vom Schmp. 264—265°. Es bildet gelbe bis rotgelbe Lösungen von außerordentlich schöner blauer Fluorescenz.

1. Perylen aus 1.1′-Dinaphthyl.

10 g 1.1′-Dinaphthyl[1]) und 40 g Aluminiumchlorid werden innig mit einander verrieben und das Gemenge in einem mit Chlorcalcium-

[1]) Nach F. Ullmann und Bielecki, diese Berichte 34, 2184 [1901].

rohr versehenen Kolben 1 Std. auf 140° erhitzt. Man zersetzt vorsichtig mit Wasser und kocht die braune pulverige Masse mehrmals mit verdünnter Salzsäure aus. Nach dem Trocknen bei 110° wird der Rückstand mittels eines kleinen Lufttrockenkastens im Kohlensäurestrom in einem Verbrennungsrohr aus einem Schiffchen sublimiert, wobei das Perylen bei etwa 350—400° in glänzenden gelben Blättern übergeht. Im Schiffchen bleibt ein dunkler spröder Rückstand, aus dem nichts Brauchbares gewonnen werden konnte. Das Sublimat wird in heißem Benzol gelöst; aus der Lösung krystallisiert beim Erkalten das Perylen in schönen bronzeglänzenden Blättern, die man zur völligen Reinigung noch aus Eisessig, der auch in der Siedehitze schwer löst, umkrystallisiert. Ausbeute 1.5 g. Für die Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0.1301 g Sbst.: 0.4538 g CO_2, 0.0594 g H_2O. — 0.1182 g Sbst.: 17.80 g Naphthalin; Erniedrigung 0.185°.

$C_{20}H_{12}$. Ber. C 95.20, H 4.80.
Gef. » 95.13, » 5.11.

Mol.-Gew. Ber. 252.1. Gef. 251.2 (K = 70.0).

Der Schmelzpunkt des Perylens liegt bei 264—265°, doch wird er nur bei raschem Erhitzen einigermaßen scharf gefunden; bei langsamem Erhitzen ist der Eintritt des Schmelzens infolge Dunkelfärbung der Substanz und beginnenden Sublimierens nicht gut zu beobachten. Perylen löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, etwas weniger leicht in Benzol, ziemlich schwer in Eisessig, sehr schwer in Äther, Alkohol und Aceton, und ist unlöslich in Ligroin. Die Lösungen sind in verdünntem Zustande gelb, in konzentrierterem rotgelb gefärbt und zeigen namentlich in starker Verdünnung eine außerordentlich schöne blaue Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst langsam mit tief rotvioletter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt das Perylen in gelben Flocken unverändert wieder aus.

2. Perylen aus Naphthalin.

20 g Naphthalin und 80 g käufliches wasserfreies Aluminiumchlorid werden innig verrieben und in einem Kolben mit Chlorcalciumrohr langsam auf 180° erhitzt, dann eine Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Man zersetzt vorsichtig mit Wasser, kocht mit verdünnter Salzsäure aus und erhitzt den getrockneten Rückstand in einer Hartglasretorte mit kleiner Flamme vorsichtig so lange, bis die geschmolzene Masse 300° zeigt und die unter starkem Schäumen verlaufende Enwicklung von Dämpfen leichter flüchtiger Bestandteile vorüber ist. Hierauf erhitzt man mit der vollen entleuchteten Flamme bis zum Erweichen des Glases, wobei das Perylen als rotes zähes Öl

übergeht, das nach einiger Zeit krystallinisch zu erstarren beginnt. In der Retorte bleibt nur mehr Kohle zurück. Man löst das Destillat in heißem Benzol und erhält beim Erkalten gelbe glänzende Blättchen, die durch Umkrystallisieren aus Eisessig völlig gereinigt werden. Ausbeute etwa 0.2 g. Die schlechte Ausbeute erklärt sich einerseits durch die Bildung von Nebenprodukten[1]), andererseits durch die Zersetzung des gebildeten Perylens bei der hohen, weit oberhalb 400° liegenden Destillationstemperatur. Für die Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0.1478 g Sbst.: 0.5152 g CO_2, 0.0673 g H_2O.

$C_{20}H_{12}$. Ber. C 95.20, H 4.80.
Gef. » 95.07, » 5.09.

Schmelzpunkt und Eigenschaften zeigen völlige Übereinstimmung mit dem aus 1.1'-Dinaphthyl erhaltenen Kohlenwasserstoff.

Trotz der schlechten Ausbeute dürfte das genannte Verfahren wegen seiner Bequemlichkeit und Billigkeit zur raschen Darstellung kleiner Mengen Perylens zu empfehlen sein.

3. Perylen aus 1.8-Dijodnaphthalin.

1.8-Jodnaphthylamin.

Das 1.8-Jodnaphthylamin haben wir aus 1.8-Naphthylendiamin über das Azimid von Aguiar[2]) gewonnen und wandten zur Darstellung des letzteren eine Sondervorschrift an, die uns von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt wurde.

15 g 1.8-Naphthylendiamin werden mit 18 g konzentrierter Salzsäure und 200 g Wasser bis zur Lösung erwärmt und in 1400 g Wasser eingegossen, von Spuren Ungelöstem abfiltriert und nach völliger Abkühlung mit 300 g Eis und 18 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Hierauf wird unter guter Kühlung an der Turbine mit einer Lösung von 6.7 g $NaNO_2$ diazotiert, wobei die Temperatur 5° nicht überschreiten soll. Das während der Reaktion sich ausscheidende Azimid läßt man einige Stunden absitzen und saugt dann scharf ab. Es kann ohne weitere Reinigung verarbeitet werden.

Zur Überführung dieses Azimids in 1.8-Jodnaphthylamin bedienten wir uns des Verfahrens des D. R.-P. 147852[3]) zur Darstellung von 1.8-Chlornaphthylamin, wozu uns wiederum die Badische

---

[1]) Annie Homer gibt an (Journ. Chem. Soc. **91**, 1103 [1907]; Chem. Zentralbl. **1907**, II, 66, 600), durch Erhitzen von Naphthalin mit Aluminiumchlorid auf 100° u. a. einen von ihr Tetranapthyl genannten Kohlenwasserstoff $C_{40}H_{26}$ erhalten zu haben. Dieser Körper entsteht vielleicht auch bei unserem Verfahren als Nebenprodukt.

[2]) Diese Berichte **7**, 315 [1874]. [3]) Chem. Zentralbl. **1904**, I, 132.

Anilin- und Soda-Fabrik nähere Angaben freundlichst zur Verfügung stellte.

Das aus 15 g 1.8-Naphthylendiamin erhaltene Azimid wird mit 100 g Jodwasserstoffsäure (d = 1.7) angerührt und dann werden allmählich 4 g Kupferpulver (»Naturkupfer C«) eingetragen. Man erwärmt nun einige Zeit auf dem Wasserbade, wobei die anfänglich breiige Masse unter lebhafter Stickstoffentwicklung einen schwarzen krystallinischen Niederschlag ausscheidet, von dem man nach dem Erkalten absaugt. Aus dem jodwasserstoffsauren Filtrat kann durch Natronlauge etwas unreines 1.8-Jodnaphthylamin gefällt werden, doch ist die Hauptmenge in dem schwarzen Niederschlag enthalten. Dieser ist das Jodhydrat des 1.8-Jodnaphthylamins, denn nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man feine silbergraue Nädelchen, deren Analyse ergab (Substanz bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet):

0.1288 g Sbst.: 0.1518 g AgJ.

$C_{10}H_9J_2N$. Ber. J 63.96. Gef. J 63.70.

Das rohe Jodhydrat wurde zerrieben und in der Kälte einige Zeit mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei die Farbe des Niederschlags in dunkelbraun übergeht, und dann abgesaugt. Der Rückstand wird mit Äther ausgekocht, die filtrierte Ätherlösung mit Pottasche getrocknet und nach abermaliger Filtration durch Einleiten von Chlorwasserstoff das 1.8-Jodnaphthylaminchlorhydrat in weißen Flocken gefällt. Ausbeute 16 g.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, der sehr leicht löst, erhält man das Chlorhydrat in grauen Nadeln, die sich bei etwa 170° dunkel färben und unter Zersetzung bei 186—189° schmelzen. Zur Analyse wurde die bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknete Substanz mit Ammoniak zersetzt und das Chlor im Filtrat gefällt.

0.2096 g Sbst.: 0.0990 g AgCl.

$C_{10}H_9NClJ$. Ber. Cl 11.60. Gef. Cl 11.68.

Durch Verdunsten der Ätherlösung der freien Base erhält man diese in schwach bräunlichen Nadeln, die nach Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol fast farblos sind und bei 82° schmelzen. Für die Analyse wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet.

0.4077 g Sbst.: 19.6 ccm N (24°, 730 mm).

$C_{10}H_8NJ$. Ber. N 5.23. Gef. N 5.31.

1.8-Dijod-naphthalin.

8 g Jodnaphthylaminchlorhydrat werden in 90 g verdünnter Salzsäure aufgeschlämmt und unter guter Kühlung (Temperatur der Flüssigkeit —1°) mit einer Lösung von 1.85 g $NaNO_2$ an der Turbine

diazotiert. Die filtrierte gelbbraune Diazoniumsalzlösung wird mit einer Lösung von 7 g Jodkalium versetzt, wodurch das Diazoniumjodid in zinnoberroten Flocken ausgefällt wird. Nach mehrstündigem Stehen wird einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist, und dann vom 1.8-Dijodnaphthalin abgesaugt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man hellbraune Nadeln vom Schmp. 109°. Für die Analyse wurden diese bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet.

0.1435 g Sbst.: 0.0958 g J (nach Dennstedt).

$C_{10}H_6J_2$. Ber. J 66.83. Gef. J 66.76.

Umwandlung von 1.8-Dijod-naphthalin in Perylen.

4.8 g 1.8-Dijodnaphthalin und 10 g Kupferpulver werden innig verrieben und in ein 120° heißes Metallbad gebracht. Es tritt fast sofort Reaktion ein, die sich durch das Erscheinen eines gelben Sublimats kundgibt. Man erhitzt im Verlaufe einer Stunde langsam auf 260° und unterbricht dann das Erhitzen.

Die gepulverte Schmelze wird mehrmals mit Benzol ausgekocht, die vereinigten Auszüge mit Tierkohle gekocht und eingedampft. Dabei scheidet sich das Perylen in ziemlich reinem Zustand in der Mitte der Schale aus, während die dunklen Verunreinigungen mehr am Rande ausgeschieden bleiben. Der reinere Anteil liefert durch Umkrystallisieren aus Eisessig gelbe Blätter, deren Aussehen, Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften keinen Zweifel an der Identität mit dem aus Dinaphthyl und Naphthalin erhaltenen Perylen bestehen lassen. Zweckmäßiger dürfte es sein, die gepulverte Kupferschmelze sofort der Sublimation zu unterwerfen.

Dibenzoylperylen.

0.9 g Perylen (= 1 Mol), 1 g Benzoylchlorid (= 2 Mol), 1 g Aluminiumchlorid (2 Mol = 0.95 g) und 28 ccm Schwefelkohlenstoff wurden über Nacht stehen gelassen, dann noch 6 Stunden gekocht. Es findet bereits in der Kälte Reaktion unter Entwicklung von Chlorwasserstoff statt; beim Kochen scheidet sich eine violette Aluminiumchlorid-Doppelverbindung aus.

Das Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und unter Durchleiten von Wasserdampf einige Zeit gekocht. Nach dem Absaugen und Trocknen hinterbleibt ein rotbrauner Körper, der aus Xylol in gelben Kryställchen vom Schmp. 280—285° erhalten wird. Die Lösung zeigt prachtvoll grüne Fluorescenz. Für die Analyse wurde bei 130° getrocknet.

0.1361 g Sbst.: 0.4416 g CO_2, 0.0562 g H_2O.

$C_{34}H_{30}O_2$. Ber. C 88.72, H 4.35.
Gef. » 88.49, » 4.62.

Was die Frage nach der Stellung der Benzoyle im Dibenzoylperylen anlangt, so führen Überlegungen, deren Mitteilung bei späterer Gelegenheit erfolgen soll, zu dem Schlusse, daß die α Stellungen des Perylens dafür nicht in Betracht kommen.

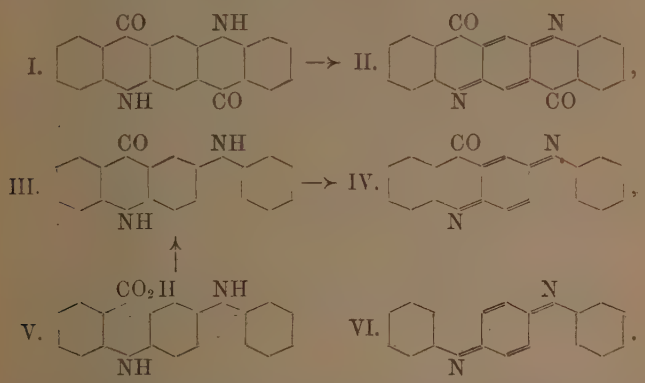
---

349. Ludwig Kalb: Über Chinondiimine der Acridonreihe.

[Mitteil. aus dem Chem. Labor. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 8. Juli 1910.)

Durch Oxydation des von Ullmann und Maag[1]) entdeckten, gelb gefärbten Chinacridons (I) mit Bleidioxyd in indifferentem Mittel bei Gegenwart von etwas Eisessig bin ich zu einem neuen Chinondiimin von bemerkenswerten Eigenschaften gelangt, welches ich Dehydro-chinacridon (II) nennen will.



Die Verbindung ist in Lösung grünstichig dunkelblau. Für ein verhältnismäßig so einfach konstituiertes Chinondiimin, welches keine auxochromen Gruppen enthält, ist dies eine überraschend tiefe Farbe.

Man kann sich das Dehydrochinacridon abgeleitet denken vom Chinondianil (VI), dem »Diphenyl-*p*-azophenylen« E. v. Ban-

---

[1]) Diese Berichte **39**, 1693 [1906].

drowskis[1]). Dieses ist orangerot; die beiden Acridonringe vertiefen also die Farbe zu Blau.

Um auch die farbvertiefende Wirkung nur eines Acridonringes festzustellen, habe ich als zugehöriges Zwischenglied noch das Dehydro-2-phenylamino-acridon (IV) dargestellt. Es besitzt dunkelrote Farbe und entsteht leicht bei Oxydation von 2-Phenylamino-acridon (III) mittels Bleidioxyd in indifferentem Mittel. Der Weg zum genannten Acridon führte über die 4'-Phenylamino-diphenylamin-2-carbonsäure (V), welche nach dem Verfahren von F. Ullmann[2]) durch Kondensation von *o*-Chlorbenzoesäure mit *p*-Amino-diphenylamin gewonnen wurde.

Nicht nur hinsichtlich seiner Farbe, sondern auch durch ein hervorragend starkes Oxydationsvermögen nimmt Dehydrochinacridon unter den bis jetzt bekannten Chinondiiminen eine besondere Stellung ein. Es vermag, ähnlich wie Dehydroindigo[3]), andere Chinone und Chinondiimine aus deren Hydroverbindungen (z. B. Hydrochinon, *p*-Phenylendiamin, Benzidin) in Freiheit zu setzen und ist sogar befähigt. Indigo selbst zu Dehydroindigo zu oxydieren. Erwärmt man die Suspension von Indigo in Benzol oder Chloroform mit Dehydrochinacridon, so geht zunächst letzteres mit blauer Farbe in Lösung. In wenigen Augenblicken verfärbt sich aber die Flüssigkeit in Gelbrot und enthält jetzt reinen Dehydroindigo, während der Indigo allmählich verschwindet und sich an dessen Stelle fast unlösliches, gelbes Chinacridon krystallinisch ausscheidet.

Der Oxydationswert des Dehydrochinacridons ließ sich durch Titrierung desselben mit $^1/_{10}$-*n*. ätherischer Hydrochinonlösung ermitteln. Der Farbenumschlag von Blau durch Grün nach rein Gelb ist überaus scharf. Ein Molekül der Substanz verbraucht genau ein Molekül Hydrochinon und oxydiert es glatt zu Chinon.

Mit kalter, rauchender Salzsäure übergossen, färben sich die Krystalle des Dehydrochinacridons ohne Änderung ihrer Form rasch gelb. Dabei werden 53 % der theoretisch zu erwartenden Menge Chlor entbunden, was durch Einsaugen der entwickelten Dämpfe in Jodkaliumlösung und Titrierung des ausgeschiedenen Jods festgestellt wurde. Der gelbe Rückstand besteht aus teilweise chloriertem Chinacridon. Beim Erwärmen entwickelt Dehydrochinacridon bereits mit 5-prozentiger Salzsäure reichliche Mengen Chlor.

Dehydro-2-phenylamino-acridon (IV) teilt nicht das außergewöhnliche Oxydationsvermögen des Dehydrochinacridons. Es wird viel-

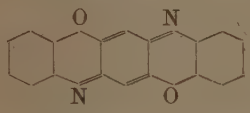
---

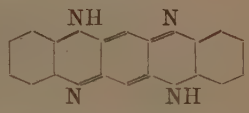
[1]) Monatsh. f. Chem. **7**, 375; **8**, 475. [2]) Ann. d. Chem. **355**, 312.
[3]) L. Kalb, diese Berichte **42**, 3644 [1909].

mehr durch letzteres aus seiner Hydroverbindung, dem 2-Phenylaminoacridon (III) in Freiheit gesetzt, vermag aber doch seinerseits Hydrochinon glatt zu Chinon zu oxydieren. Mit Salzsäure entwickelt Dehydrophenylaminoacridon kein Chlor.

Holo- oder merichinoide Salze, wie sie das Chinondianil leicht bildet, wurden bei den Chinondiiminen der Acridonreihe nicht beobachtet. Sie scheinen von Säuren nur zersetzt zu werden.

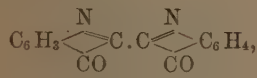
Zwei dem Dehydrochinacridon analog konstituierte Körper sind seit langem bekannt. Nämlich das von G. Fischer entdeckte, rote Triphendioxazin (VII)[1]), sowie das von H. Caro zuerst beobachtete, rotviolette Homofluorindin (VIII)[2]). Sie enthalten an Stelle der Carbonylgruppen Sauerstoff bezw. Imidogruppen.

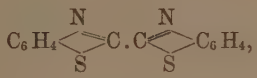
VII. 

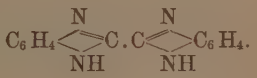
VIII. 

Beim Vergleich mit dem Dehydrochinacridon fällt es auf, daß diese beiden Farbstoffe ungemein beständige, bei hoher Temperatur sublimierbare Substanzen sind. Im Gegensatz zu jenem finden wir hier den chinoiden Charakter des zugrunde liegenden Chinondianils so gut wie vollständig verschwunden.

Ähnlichen Verhältnissen begegnet man übrigens bei Gegenüberstellung des chinondiiminartig reagierenden Dehydroindigos (IX) einerseits und des Oxal-aminothiophenols[3]) (X) und Anhydroxanilids[4]) (XI), denen diese Eigenschaften völlig abgehen, andererseits.

IX. 

X. 

XI. 

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **19**, 317; P. Seidel, diese Berichte **23**, 182 [1890]; O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte **28**, 297 [1895].

[2]) O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte **23**, 2791 [1890].

[3]) A. W. Hofmann, diese Berichte **13**, 1226 [1880]; **20**, 2251 [1887]; W. Lang, diese Berichte **25**, 1902 [1892]; M. Ch. Lauth, Bull. soc. chim. [3] **15**, 82 [1896].

[4]) H. Hübner, Ann. d. Chem. **209**, 370.

Experimentelles.

Dehydro-chinacridon, $C_{20}H_{10}O_2N_2$ (II).

Die Suspension von 10 g feinst verteiltem[1]) Chinacridon, 200 g Bleidioxyd und 100 g pepulvertem, trocknem Chlorcalcium in 2500 ccm Benzol wird zum gelinden Sieden erhitzt und unter Umschütteln innerhalb 5 Minuten 10 ccm Eisessig zugegeben. Man erwärmt noch ca. 10 Min. lang, saugt die blaue Lösung ab und dampft sie unter vermindertem Druck auf ein kleines Volumen ein. Hierbei krystallisiert das Oxydationsprodukt in blauschwarzen, sechsseitigen Blättchen aus (4.5—5 g). In Äther sind sie fast unlöslich, Aceton löst sehr schwer, Benzol schwer, Chloroform ziemlich leicht. Schwefelsäure löst unter Zersetzung mit braungelber Farbe und grüner Fluorescenz. Zersetzend wirken auch Eisessig, Alkohol und wäßrige Alkalien. Zinnchlorür, schweflige Säure, Phenylhydrazin, Hydrochinon usw. reduzieren glatt zum Chinacridon. Die Analysensubstanz war aus Benzol umgelöst. Trocken erhitzt, färbt sich die Verbindung allmählich gelb, ohne zu schmelzen.

0.2112 g Sbst.: 0.6002 g CO_2, 0.0639 g H_2O. — 0.1996 g Sbst.: 17.0 ccm N (13°, 708 mm).

$C_{20}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 77.74, H 3.25, N 9.04.
Gef. » 77.51, » 3.39, » 9.34.

Titrierung mit $^1/_{10}$-*n*. ätherischer Hydrochinonlösung. Die Substanz wurde in jeweils 50 ccm Chloroform gelöst und bei Siedehitze auf rein gelb titriert.

0.3272 g Sbst.: 10.52 ccm = 0.1158 g (ber. 0.1163 g) Hydrochinon. — 0.3140 g Sbst.: 10.15 ccm = 0.1118 g (ber. 0.1115 g) Hydrochinon.

4'-Phenylamino-diphenylamin-2-carbonsäure, $C_{19}H_{16}O_2N_2$ (V).

p-Aminodiphenylamin wurde nach dem Ullmannschen Verfahren[2]) mit *o*-Chlorbenzoesäure bei Gegenwart von Kupferpulver und Kupferchlorür in Amylalkohol kondensiert. Nach Abblasen des Lösungsmittels mit Dampf erhält man durch Fällen mit Salzsäure ein zunächst harzartiges, bald krystallinisch erstarrendes Rohprodukt, dem man durch Auskochen mit Wasser die überschüssige Chlorbenzoesäure entzieht. Den getrockneten Rückstand behandelt man mit Äther, wodurch die hierin leicht lösliche Phenylamino-diphenylamincarbonsäure von einem nebenbei entstandenen blauen Farbstoff getrennt wird. Die isolierte Säure (Ausbeute ca. 60% der Theorie) löst man nun zur Reinigung in stark verdünnter, kochender Natronlauge unter Zusatz

[1]) Man erreicht dies am besten, indem man die Substanz mit einem Teil des Benzols unter Zusatz von Glasperlen vorher mehrere Stunden auf der Maschine schüttelt.

[2]) Ann. d. Chem. **355**, 312.

von etwas Stannitlösung, was zur Aufhellung dient, und fällt sie durch Übersättigen mit Salzsäure als leichtes, gelbes Pulver wieder aus. Die Analysensubstanz war wiederholt aus verdünntem Alkohol umgelöst.

Blaßgelbe, bei 199° unter Grünfärbung und schwacher Gasentwicklung schmelzende Blättchen. Wasser löst die Substanz nicht, Alkohol und Aceton lösen sehr leicht, Äther leicht, Benzol ziemlich leicht. Die farblose Lösung in Schwefelsäure gibt mit Spuren von Salpetersäure eine intensive Kirschrotfärbung. Beim Erhitzen der schwefelsauren Lösung tritt blaue Fluorescenz infolge Phenylamino-acridon-Bildung ein.

0.2639 g Sbst.: 0.7270 g CO_2, 0.1284 g H_2O. — 0.3377 g Sbst.: 28.2 ccm N (17°, 711 mm).

$C_{19}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 74.96, H 5.30, N 9.21.
Gef. » 75.13, » 5.44, » 9.20.

Titrierung. In alkoholischer Lösung verbrauchten an $^1/_{10}$-*n*. Natronlauge: 0.2072 g Sbst.: 6.84 ccm = 0.02740 g NaOH (ber. 0.02728 g). — 0.2466 g Sbst.: 8.10 ccm = 0.03245 g NaOH (ber. 0.03248 g).

Das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz der 4'-Phenylamino-diphenylamin-2-carbonsäure wird selbst aus verdünnter Lösung durch wenig Natronlauge, Kochsalz oder Soda ausgesalzen. Aus der Natriumsalzlösung wird die freie Säure durch Kohlensäure vollständig ausgefällt.

2-Phenylamino-acridon, $C_{19}H_{14}ON_2$ (III).

Man erhitzt 4'-Phenylamino-diphenylamin-2-carbonsäure mit der 10-fachen Menge Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde auf ca. 85°. Die erkaltete, stark blau fluorescierende Lösung gießt man auf Eis, wobei das Acridon in Form seines unlöslichen, ziegelrot gefärbten Sulfats ausfällt. Durch Übersättigen mit Ammoniak wird der Niederschlag gelb unter Übergang in die freie Base. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Aus Alkohol, welcher heiß leicht löst, scheidet sich die Substanz in gelben, bei 303—305° schmelzenden Krystallkrusten ab. Eisessig löst sehr leicht, Aceton schwer, Benzol und Äther sehr schwer. Die Lösungen sind gelb gefärbt und fluorescieren grün, besonders stark die in Aceton. Die schwach rötliche Lösung in Schwefelsäure fluoresciert intensiv blau.

0.2128 g Sbst.: 0.6205 g CO_2, 0.0964 g H_2O. — 0.1814 g Sbst.: 16.3 ccm N (17°, 712 mm).

$C_{19}H_{14}ON_2$. Ber. C 79.68, H 4.93, N 9.79.
Gef. » 79.52, » 5.07, » 9.91.

2-Phenylaminoacridon-chlorhydrat. Beim Übergießen mit alkoholischer Salzsäure verwandelt sich das Acridon in rote Prismen seines Chlorhydrats. Aus einer Säure von 8—10 %, in welcher sich das Salz unzersetzt und in der Hitze ziemlich leicht löst, wurde es in länglichen, meist trapez-

förmigen Platten erhalten. Es ist an der Luft sowie im Vakuum unverändert haltbar. Trocken erhitzt, verfärbt es sich allmählich und ist bei 250° rein gelb. Infolge seiner Unlöslichkeit wird es von Wasser nur schwer zersetzt. In viel Alkohol löst es sich unter Gelbfärbung und völliger Dissoziation. In einer solchen Lösung wurde nach Zusatz von Phenolphthalein die freie Säure titriert:

0.1638 g Sbst.: 5.01 ccm. — 0.1040 g Sbst.: 3.25 ccm $^1/_{10}$-*n*. Natronlauge.

$C_{19}H_{14}ON_2.HCl$. Ber. HCl 11.30. Gef. HCl 11.15, 11.39.

Dehydro-2-phenylamino-acridon, $C_{19}H_{12}ON_2$ (IV).

2 g fein verteiltes[1]) 2-Phenylaminoacridon, 50 g Bleidioxyd und 10 g Chlorcalcium werden unter Umschütteln in 500 ccm trocknem Äther ca. $^1/_4$ Stunde lang erwärmt, die tiefrote Lösung vom Bleischlamm abgesaugt und bis zur starken Krystallisation eingeengt. Spieße und längliche Blättchen von schwarzbrauner Oberflächenfarbe. Zur Analyse wurde aus Äther, welcher ziemlich leicht löst, umkrystallisiert. Benzol, Chloroform und Aceton lösen leicht, Alkohol und Eisessig wirken zersetzend. Schwefelsäure löst unter Zersetzung rotbraun mit blauer Fluorescenz. Reduktionsmittel regenerieren Phenylaminoacridon. Die Substanz schmilzt teilweise um 145° und zersetzt sich vollständig unter Aufblähen um 280°. Das erste teilweise Schmelzen findet nur bei raschem Erhitzen statt.

0.1716 g Sbst.: 0.5044 g CO_2, 0.0668 g H_2O. — 0.2076 g Sbst.: 19.2 ccm N (22°, 710 mm).

$C_{19}H_{12}ON_2$. Ber. C 80.25, H 4.26, N 9.86.
Gef. » 80.17, » 4.36, » 10.00.

---

350. G. A. Barbieri und J. Calzolari: Neue Verbindungen des vierwertigen Cers.

(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

[Mitteil. aus dem Chem. Laboratorium der Universität Ferrara.]

Wie G. A. Barbieri[2]) gezeigt hat, bietet die konzentrierte Salpetersäure in der Wärme ein vortreffliches Mittel für die Darstellung von Cerisalzen aus Cerosalzen.

Natürlich ist die Oxydation der Cerosalze mit Salpetersäure nur in den Fällen ausführbar, in denen sich die folgenden Bedingungen erfüllen:

---

[1]) Vergl. Darstellung von Dehydrochinacridon.

[2]) Rendiconti Accademia Lincei **16**, 397, 644 [1907].

1. Das Cerosalz muß in Salpetersäure löslich sein.

2. Die Säure des Cerosalzes darf nicht flüchtig sein und darf mit der Salpetersäure nicht reagieren.

3. Das Cerisalz, welches man erhält, muß unlöslich oder mindestens in Salpetersäure wenig löslich sein.

Nach dieser Darstellungsmethode für Cerisalze erhielt der eine von uns einige Ceridoppelnitrate [1]), die schon auf anderem Wege von R. J. Meyer und Jacoby [2]) dargestellt waren, sowie eine neue Verbindung des vierwertigen Cers, nämlich das Cerijodat, $Ce(JO_3)_4$.

Nach der gleichen Methode wurden die neuen Cerisalze, die in dieser Abhandlung beschrieben werden sollen, dargestellt, nämlich das Ceriselenit, $Ce(SeO_3)_2$, das zweifachsaure Ceriarseniat, $Ce(H_2AsO_4)_4$ und das einfachsaure Ceriarseniat, $Ce(HAsO_4)_2$. Interessant ist es, daß, während das Ceriselenit wie alle gewöhnlichen Cerisalze orangegelb ist, die Verbindung $Ce(HAsO_4)_2$ weiß ist, und zwar mit einem leichten Stich ins Gelbe, und daß die Verbindung $Ce(H_2AsO_4)_4$ schneeweiß ist.

Experimenteller Teil.

Ceriselenit, $Ce(SeO_3)_2$.

Eine Lösung von 10 g Ceronitrathexahydrat und 12 g selenige Säure in 200 ccm Salpetersäure (d = 1. 40) wird in einem Kolben mit Rückflußkühler einige Stunden lang gekocht. Zuerst wird die Lösung rasch gelb, dann bildet sich darin ein krystallinisches orangegelbes Pulver, das Stoßen hervorruft. Am Ende destilliert man einen Teil der Salpetersäure ab und läßt abkühlen. Das Pulver wird auf einem Platinconus gesammelt, mit Salpetersäure gewaschen und im Vakuum über gebranntem Kalk getrocknet.

0.2954 g Sbst.: 0.1192 g Se, 0.1268 g CeO_2. — 0.3664 g Sbst.: 0.1467 g Se. — 0.4525 g Sbst.: 0.1949 g CeO_2.

$Ce(SeO_3)_2$. Ber. Se 40.14, Ce 35.54.
Gef. » 40.35, 40.04, » 34 94, 35.06.

Das Ceriselenit ist in Wasser unlöslich, wenig löslich auch in konzentrierter Salpetersäure; es löst sich leicht auf in Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd, auch in verdünnten Säuren, indem es sich in ein Cerosalz verwandelt.

Zweifachsaures Ceriarseniat, $Ce(H_2AsO_4)_4.4H_2O$.

Man bereitet eine Lösung von Ceronitrat (1 Mol.) und Arsensäure (4 Mol.) in konzentrierter Salpetersäure und läßt einige Stunden am

---

[1]) Ebendaselbst. [2]) Ztschr. f. anorgan. Chem. 27, 359.

351. J. Calzolari: Doppelrhodanide des zweiwertigen Kupfers und des Kobalts mit organischen Basen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Ferrara.]

(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

Unsere Kenntnisse der Rhodanosalze sind viel unvollständiger, als jene der Halogenosalze. Eine der merklichsten Lücken die man in dem Gebiet der Rhodanosalze vorfindet, ist unsere mangelhafte Kenntnis der Kupferderivate[1]). Während man vom zweiwertigen Kupfer viele Chloro- und Bromosalze kennt, ist bis jetzt kein Rhodanosalz beschrieben worden.

Das Cuprirhodanid ist, wie bekannt, in Wasser unlöslich und wird von diesem zersetzt, aber es löst sich unverändert und mit rotbrauner Färbung in konzentrierten Lösungen eines Alkalirhodanids. Offenbar verbindet sich Cuprirhodanid mit dem Alkalirhodanid; die rotbraune Färbung ist also einem komplexen Anion $Cu^{II}(SCN)_x$ zuzuschreiben. Aus den rotbraunen Lösungen kann man jedoch keine Rhodanosalze des zweiwertigen Kupfers isolieren, weil sie sich rasch verändern besonders in der Wärme, und zwar unter Ausscheidung von Cuprorhodanid.

In der Voraussicht, daß die Doppelrhodanide des Kupfers mit organischen Basen wenig löslich und daher isolierbar sein würden, habe ich deren Darstellung versucht; es war mir möglich, mit dem Pyridin eine krystallisierte Verbindung

$$Cu(SCN)_2 . 3\,C_5H_5N . HSCN$$

zu erhalten. Sie gehört zu dem Typus CuX_5M_3, der bei den Halogenosalzen des Kupfers in der Verbindung $CuCl_2 . 3\,(CH_3)_2NH . HCl$[2]) vertreten ist.

Mit dem Hexamethylentetramin erhielt ich die krystallisierte Verbindung

$$Cu(SCN)_2 . 2\,C_6N_4H_{12} . HSCN,$$

die zu dem bei den Halogenosalzen sehr gewöhnlichen Typus CuX_4M_2[3]) gehört.

Während die mit dem Pyridin erhaltene Verbindung dieselbe Farbe hat wie die Cuprirhodanidlösungen in Alkalirhodaniden, nämlich rotbraun, ist die Verbindung mit Hexamethylentetramin

---

[1]) H. Großmann, Ztschr. f. anorg. Chem. 37, 436.

[2]) Topsoe, Jahresber. 1883, 618.

[3]) A. Werner, Ztschr. f. anorg. Chem. 19, 165. P. Pfeiffer, ibid. 31, 206.

grün. Es ist zu bemerken, daß sowohl die eine wie die andere Verbindung wasserfrei ist und daß man daher die Verschiedenheit in der Färbung nicht, wie es in anderen Fällen[1]) geschehen ist, etwa der verschiedenen Art, nach welcher das Wasser in der Verbindung gebunden ist, zuschreiben kann. Die anomale Farbe der Verbindung des Hexamethylentetramins muß folglich von der organischen Base selbst abhängen.

Um hierüber Gewißheit zu erlangen, habe ich das Doppelrhodanid des Kobalts mit Hexamethylentetramin dargestellt. Es ist bekannt, daß die Rhodanosalze des Kobalts blau sind; die Verbindung von Kobalt und Hexamethylentetramin hingegen ist lila. Die Anomalie wiederholt sich also auch beim Kobalt.

Ich behalte mir vor, die Versuche über diesen Gegenstand fortzusetzen.

Tris-pyridinium-cuprirhodanid, $Cu(SCN)_2.3\,C_5H_5N.HSCN$.

Zu einer mit Ammoniumrhodanid gesättigten Lösung fügt man eine konzentrierte Lösung von Kupfernitrat und zwar so lange, bis der zuerst sich bildende schwarze Niederschlag sich wieder auflöst; man filtriert und gibt zu der braunen Flüssigkeit eine nach Großmann[2]) bereitete konzentrierte Pyridiniumrhodanidlösung. Man erhält alsbald einen aus rotbraunen Krystallen bestehenden Niederschlag, welcher schnell filtriert und zwischen Papier getrocknet wird. Dieser Niederschlag wird von Wasser zersetzt, er löst sich leicht in Aceton und Nitrobenzol. Aus der Lösung in Aceton kann man leicht größere Krystalle erhalten.

0.7498 g Sbst.: Pyridin, mit Kalilauge ausgetrieben[3]), entsprechend 38.5 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. — 0.8160 g Sbst.: 41.3 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. — 1.0004 g Sbst.: 0.1242 g CuO, Rhodanwasserstoffsäure[4]) entsprechend 84.4 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — 0.4964 g Sbst.: 0.0650 g CuO, 41.15 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$Cu(SCN)_2.3\,C_5H_5N.HSCN$.

Ber. N 7.07, Cu 10.69, SCN 48.87,
Gef. » 7.19, 7.08, » 9.92, 10.46, » 49.00, 48.15.

Bis-hexamethylentetramin-cuprirhodanid, $Cu(SCN)_2.2C_6H_{12}N_4.HSCN$.

Um diese Verbindung zu erhalten, mußte man vor allem das Hexamethylentetraminrhodanid darstellen, das noch nicht bekannt war. Zu diesem Zweck fügt man zu einer konzentrierten Lösung von Ammoniumrhodanid (1 Mol.) und Hexamethylentetramin (1 Mol.) Chlorwasserstoff; es bildet sich sofort ein krystallinischer Niederschlag, der in Wasser wenig löslich ist,

---

[1]) K. P. Kurnakow, Ztschr. f. anorg. Chem. **17**, 231. A. Werner, Neuere Anschauungen in der anorg. Chem. **1905**, 140.

[2]) Ztschr. f. anorg Chem. **46**, 372.

[3]) Lang, diese Berichte **21**, 1578 [1888]. [4]) nach Volhard.

auch in der Wärme nicht. Diese Verbindung, nämlich das Hexamethylentetramin-Rhodanid krystallisiert in großen, durchsichtigen, farblosen, monoklinen Prismen.

0.3840 g Sbst.: 38.93 ccm $^n/_{20}$-$AgNO_3$. — 0.1629 g Sbst.: 16.4 ccm $^n/_{20}$-$AgNO_3$. — 0.2811 g Sbst., durch Schwefelsäure zersetzt (nach Trennung von HSCN durch Ag_2SO_4) und mit Natronlauge destilliert: NH_3 entsprechend 56.25 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

$C_6H_{12}N_4.HSCN$. Ber. SCN 29.16, N 28.13.
Gef. » 29.44, 29.24, » 28.01.

In einer wie oben bereiteten Cuprirhodanidlösung ruft die Zugabe von Hexamethylentetraminrhodanid die Bildung eines hellgrünen, krystallinischen Niederschlages hervor, der wenig löslich in Wasser, unlöslich in den organischen Lösungsmitteln ist.

1.0062 g Sbst.: 0.1341 g CuO, 69.5 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — 0.9832 g Sbst.: 0.1304 g CuO, 67.3 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — 0.4575 g Sbst.: NH_3 entsprechend 65.0 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. — 0.3196 g Sbst.: 42.9 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

$Cu(SCN)_2.2\,C_6H_{12}N_4.HSCN$.
Ber. Cu 10.99, SCN 40.19, N 19.39,
Gef. » 10.65, 10.60, » 40.12, 39.76, » 19.89, 19.10.

Bis-hexamethylentetramin-kobaltrhodanid,
$Co(SCN)_2.2\,C_6H_{12}N_4.HSCN$.

Wird wie die gleichartige Cupriverbindung dargestellt. Lilafarbene Krystalle; wenig löslich in Wasser, unlöslich in den organischen Lösungsmitteln.

0.2864 g Sbst.: 20.1 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — 0.3016 g Sbst.: 21.0 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — 0.7994 g Sbst.: 0.2092 g $CoSO_4$. — 0.5054 g Sbst.: 0 1345 g $CoSO_4$. — 0.3181 g Sbst.: 45.2 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

$Co(SCN)_2.2\,C_6H_{12}N_4.HSCN$.
Ber. SCN 40.50, Co 10.28, N 19.54.
Gef. » 40.76, 40.44, » 9.95, 10.12, » 19.82.

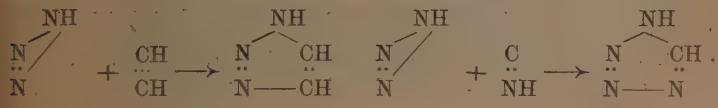
---

352. Otto Dimroth und Gustav Fester: Triazol und Tetrazol aus Stickstoffwasserstoffsäure.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 6. Juni 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Stickstoffwasserstoffsäure addiert Acetylen und Blausäure unter Bildung von 1.2.3-Triazol bezw. von Tetrazol.

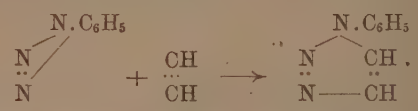


Diese Synthesen sind nicht nur wegen ihrer Einfachheit und Übersichtlichkeit von Interesse, sondern auch deshalb, weil sie die Ähnlichkeiten und gleichzeitig die Verschiedenheiten im chemischen Verhalten der beiden Ringsysteme $HN<^{N}_{N}$ und $H_2C<^{N}_{N}$ klar vor Augen stellen.

Diazomethan und Diazoessigester addieren sich bekanntlich an Acetylen und Acetylenderivate zu Pyrazol und Abkömmlingen des Pyrazols.

Diese Reaktionen vollziehen sich mit großer Leichtigkeit; es genügt beispielsweise, Acetylen bei 0° in eine ätherische Diazomethanlösung einzuleiten[1]). Diazoessigester und Acetylendicarbonsäureester[2]) vereinigen sich mit explosionsartiger Heftigkeit.

Die Stickstoffwasserstoffsäure ist weit träger; wir mußten sie mit Acetylen in Acetonlösung im geschlossenen Rohr ca. 70 Stunden auf 100° erhitzen, um die Kondensation zu vollziehen. Unter ähnlichen Bedingungen vereinigt sich Phenylazid mit Acetylen zu 1-Phenyl-2.3-triazol[3]):



Diazomethan vermag sich auch an Äthylen[4]) und an viele Äthylenderivate[5]), besonders leicht z. B. an Zimtsäureester, zu Pyrazolinen anzulagern. Wir versuchten dagegen vergeblich, Phenylazid mit Zimtsäureester zu kondensieren.

Diazomethan reagiert leicht mit Blausäure, doch entsteht dabei nicht Triazol, sondern Carbylamin und Acetonitril[6]). Die

---

[1]) v. Pechmann, diese Berichte **31**, 2950 [1898].

[2]) Buchner, ebenda **22**, 842 [1889].

[3]) Daß sich Phenylazid an Acetylendicarbonsäureester und Phenylpropiolsäureester addiert, ist schon länger bekannt. Michael, Luehn und Higbee, Amer. Chem. Journ. **20**, 377 [1898].

[4]) Azarello, Gazz. chim. Ital. **36**, I, 618 [1906].

[5]) v. Pechmann, diese Berichte **27**, 1888 [1894]. Oliveri Mandalà, Gazz. chim. Ital. **40**, I, 117 [1910].

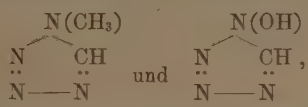
[6]) v. Pechmann, diese Berichte **28**, 857 [1895]. Peratoner und Palazzo, Gazz. chim. Ital. **38**, I, 102 [1908].

charakteristische Neigung des Diazomethans, unter Stickstoffabspaltung methylierend zu wirken, tritt dabei zutage. Man gelangt aber zu Derivaten des Triazols, wenn man Diazomethan mit Cyan, Chlorcyan, Bromcyan oder Cyanameisensäureester reagieren läßt[1]):

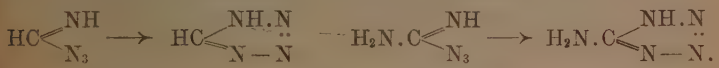
Die Triazole werden dabei durch das Diazomethan alsbald weiter methyliert.

Stickstoffwasserstoffsäure andererseits gibt in Alkohollösung mit wasserfreier Blausäure so glatt Tetrazol, daß dies zurzeit die vorteilhafteste Darstellungsmethode für diese Substanz ist. Phenylazid aber addiert sich unter diesen Umständen nicht an Blausäure und ebensowenig an Cyan.

Vor kurzem haben Palazzo und Oliveri Mandalà gefunden[2]), daß Stickstoffwasserstoffsäure mit Knallsäure und mit Methylcarbylamin zu *N*-Methyltetrazol und *N*-Oxytetrazol



zusammentritt. Diese Untersuchung der italienischen Forscher hat uns veranlaßt, mit der Publikation unserer Resultate nicht länger zurückzuhalten. Wir teilen ihre Auffassung, daß die erste Phase dieser Reaktion in einer Addition an das zweiwertige Kohlenstoffatom besteht. Wie aus Blausäure und Salzsäure Formimidchlorid, $\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\!>\!C{:}NH$, so bildet sich mit Stickstoffwasserstoffsäure Formimidazid, das sich dann sekundär in derselben Weise zu Tetrazol umlagert, wie aus Thieles Carbamidimidazid Amidotetrazol entsteht.



Diese Erklärungsweise läßt ohne weiteres verstehen, warum sich Phenylazid nicht mit Blausäure zu Phenyltetrazol oder mit Cyan zu Phenylcyantetrazol kondensiert.

---

[1]) Peratoner und Azarello, Gazz. chim. Ital. **38**, I, 76 [1908]. Oliveri Mandalà, ebenda **40**, I, 120 [1910].

[2]) Atti R. Accad. dei Lincei **19**, I, 218, 228 [1910].

Die Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an Blausäure und an Acetylen, die bei schematischer Betrachtung völlig analog zu sein scheinen, gehören demnach zwei ganz verschiedenen Reaktionstypen an. Denn man darf nicht etwa annehmen, daß die Stickstoffwasserstoffsäure an das Acetylen primär in Form der Bruchstücke H und N_3 herantrete unter Bildung von Vinylazid, das sich dann zu Tetrazol isomerisiere:

Die Synthese des *N*-Phenyltetrazols aus Phenylazid und Acetylen bliebe dann unverständlich.

Experimentelles.

Phenylazid und Acetylen: 20 g Aceton, das bei 0° mit reinem und trocknem Acetylen gesättigt war, wurde mit 1 g Phenylazid im Einschmelzrohr 40 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Das Zuschmelzen Acetylen enthaltender Glasröhren macht Schwierigkeiten, da der sich in feiner Verteilung ausscheidende Kohlenstoff das Glas brüchig macht. Man verdrängt deshalb vorher das Acetylen aus dem Gasraum der Röhre durch Kohlendioxyd. Verdunstet man das Aceton, so hinterbleibt 1-Phenyl-2.3-triazol in schönen großen, nur schwach bräunlich gefärbten Nadeln. Man krystallisierte es aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle um und identifizierte es durch den Schmp. 56° und durch eine Vergleichsprobe[1]). Die Ausbeute betrug 1.1 g.

Stickstoffwasserstoffsäure und Acetylen.

20 ccm einer etwa 1½-prozentigen Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure in absolutem Alkohol, die man sich in der Weise bereitete, daß man überschüssiges Natriumazid mit titrierter alkoholischer Salzsäure unter Zusatz von Glasperlen einige Zeit mit der Maschine schüttelte und dann filtrierte, wurden mit 20 ccm Acetylen-Acetonlösung im Einschmelzrohr 70 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Ver-

[1]) Diese Berichte **35**, 1035 [1902]. Bei dieser Gelegenheit möge richtig gestellt werden, daß die von Dimroth und Letsche (diese Berichte **35**, 4046 [1902]) aus Phenylazid und Benzoylessigester erhaltene 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-4-carbonsäure nicht, wie damals vermutet wurde, verschieden ist von der Säure von Michael aus Phenylazid und Phenylpropiolsäureester. Als wir unser Präparat nach mehreren Jahren prüften, waren die Krystalle trüb geworden und schmolzen nun nicht mehr bei 164—165°, sondern, übereinstimmend mit Michael, bei 183°. Die Säure ist jedenfalls dimorph.

dampfen der Lösung blieb das Triazol als Öl von charakteristischem Geruch zurück. Da sich das Triazol wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften in kleineren Mengen nicht leicht mit Sicherheit identifizieren läßt, verwandelten wir es mit ammoniakalischer Silberlösung in das Silbersalz und dieses mit Jodmethyl in ätherischer Lösung in das 1-Methyl-2.3-triazol. Diese Substanz hatten wir schon früher durch Methylieren von Triazol, das aus Triazolcarbonsäure gewonnen war, hergestellt und werden gelegentlich darüber berichten. Sie ist durch ein vorzüglich krystallisierendes Golddoppelsalz, das bei 160° schmilzt, charakterisiert. Dasselbe Golddoppelsalz erhielten wir aus unserem Präparat.

Stickstoffwasserstoffsäure und Blausäure. Je 40 ccm alkoholische $1^1/_2$-prozentige Stickstoffwasserstofflösung wurden mit $1^1/_2$ ccm wasserfreier Blausäure 2—3 Tage auf 100° erhitzt. Das Tetrazol erhält man nach dem Verdunsten des Alkohols als hygroskopische Krystalle; es ist dadurch charakterisiert, daß es bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert, bei höherer Temperatur aber verpufft. Aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, schmolz es bei 155°[1]).

0.0581 g Sbst.: 41.9 ccm N (18°, 714 mm).

CN_4H_2. Ber. N 79.84. Gef. N 79.99.

Die Ausbeute beträgt etwa 80 % der Theorie.

---

353. Georg Lockemann: Über eine Darstellungsmethode für α-benzoylierte Phenylhydrazine.

[Mitteilung aus dem Laborat. f. Angewandte Chemie der Universität Leipzig u. a. d. Chem. Abteilung des Kgl. Instituts f. Infektionskrankheiten zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. Juli 1910.)

Wie ich vor einigen Jahren gemeinsam mit O. Liesche gezeigt habe[2]), läßt sich durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Äthylidenphenylhydrazin bei Gegenwart von trocknem Pyridin ein *N*-Benzoylderivat darstellen, das α-Benzoyl-β-äthyliden-phenylhydrazin, $C_6H_5N{<}^{N:CH.CH_3}_{CO.C_6H_5}$[3]). Versucht man die Benzoylierung bei Gegenwart von wäßrigem Alkali auszuführen, so erhält man unter Abspal-

[1]) Bladin, diese Berichte **25**, 1411 [1892].

[2]) Ann. d. Chem. **342**, 39 [1905].

[3]) In der früheren Abhandlung (l. c.) ist das Produkt als α-Äthyliden-β-benzoyl-β-phenylhydrazin bezeichnet. Die hier gewählte, früher schon von A. Michaelis und Fr. Schmidt (diese Berichte **20**, 1713 [1877]) vorgeschlagene Bezeichnungsweise (das am Benzolkern haftende *N*-Atom = α) dürfte aber vorzuziehen sein.

tung der Äthylidengruppe α,β-Di- und Tri-benzoyl-phenylhydrazine. Auch bei Verwendung von Pyridin ist es durchaus notwendig, jede Spur von Wasser auszuschließen. Die von W. Biltz[1]) angegebene Reaktion zum Nachweis von Feuchtigkeitsspuren (Zersetzung von farblosem Kaliumbleijodid durch Wasser unter Freiwerden von gelbem Bleijodid) ist für Pyridin nicht anwendbar, da das Pyridin ähnlich wie Ammoniak mit Bleijodid farblose, komplexe Verbindungen bildet. Pyridin läßt sich am besten in der Weise von Wasser befreien, daß man es, wie Alex. Naumann[2]) und P. Walden[3]) vorgeschlagen haben, nach längerem Stehen über festem Ätzkali unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit destilliert und in einem Exsiccator neben Phosphorsäureanhydrid aufbewahrt.

Ganz besonders ist auf vollständige Trockenheit des Pyridins zu achten, wenn man statt des gewöhnlichen Benzoylchlorids dessen Nitro- oder Chlor-Derivate zum Benzoylieren benutzt, da bei der geringsten Menge Feuchtigkeit die normale Reaktion versagt und andere Nebenprodukte entstehen. Unter Beobachtung der erforderlichen Kautelen konnten außer dem einfachen Benzoylderivat noch das *p*- und *m*-Nitro- und das *p*-Chlorbenzoyl-äthylidenphenylhydrazin dargestellt werden, während alle mit dem *o*-Nitrobenzoylchlorid ausgeführten Versuche — wohl wegen der sterisch hindernden Wirkung der *o*-Nitrogruppe — nicht zum Ziele führten.

Hierbei sei der Befund von K. Auwers[4]) erwähnt, daß beim Acylieren von Hydrazonen hydroxylhaltiger, aromatischer Aldehyde unter Anwendung von Pyridin keine *N*-, sondern *O*-Derivate entstehen.

Bei näherer Untersuchung der auf die beschriebene Weise erhaltenen α-Benzoylderivate des Äthylidenphenylhydrazins zeigte sich, daß durch starke Säure die Äthylidengruppe leicht hydrolytisch als Acetaldehyd abgespalten wird und auf diese Weise die Salze von α-Benzoylderivaten des freien Phenylhydrazins entstehen, z. B.:

$$C_6H_5.N\begin{cases}N:CH.CH_3\\CO.C_6H_5\end{cases} + HCl + H_2O = C_6H_5.N\begin{cases}NH_2\,HCl\\CO.C_6H_5\end{cases} + CH_3CHO.$$

Wie bereits Emil Fischer[5]) fand, wird Äthylidenphenylhydrazin beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in Aldehyd und Hydrazin gespalten. Bei den α-Benzoylhydrazonen entwickelt sich schon beim Schütteln mit Salzsäure ein ziemlich starker Aldehyd-

---

[1]) Diese Berichte **40**, 2182 [1907]. [2]) Diese Berichte **37**, 4609 [1904].
[3]) Ztschr. f. physik. Chem. **55**, 321 [1906].
[4]) Diese Berichte **37**, 3899 [1904]. [5]) Ann. d. Chem. **190**, 137 [1878].

geruch; durch längeres Erwärmen mit Säure tritt jedoch unter Dunkelfärbung noch anderweitige Zersetzung ein. Zur vollständigen hydrolytischen Spaltung ist ein dauernder, großer Überschuß von Salzsäure nötig unter Vermeidung höherer Temperatur. Tatsächlich läßt sich durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine mit Eis gekühlte, etwa 10-prozentige alkoholische Lösung der α-Benzoylderivate des Äthylidenphenylhydrazins die Abspaltung der Äthylidengruppe quantitativ ohne anderweitige Zersetzung ausführen, so daß man auf diese Weise die salzsauren Salze der α-Benzoylderivate des Phenylhydrazins als krystallinischen Niederschlag gewinnen kann. Durch Umsetzung mit Natriumcarbonat oder -acetat erhält man dann die freien Basen.

Für die Darstellung α-benzoylierter Phenylhydrazine existiert bisher nur die von A. Michaelis und Fr. Schmidt[1]) angegebene Methode, die darin besteht, daß das Phenylhydrazin zunächst in die α-Natriumverbindung übergeführt und diese unter trocknem Benzol bei Eiskühlung mit Benzoylchlorid in Reaktion gebracht wird. Abgesehen davon, daß die Ausführung dieses Verfahrens nicht ohne Schwierigkeiten ist (die Natriumverbindung ist z. B. bei Abwesenheit von Flüssigkeit selbstentzündlich), liefert es außerdem neben dem gewünschten α-Derivat auch noch β- und α,β-Derivate, so daß eine Trennung der verschiedenen Produkte notwendig wird, und die schließlich erzielte Ausbeute recht gering ist.

Das hier angegebene Verfahren wurde an folgenden Beispielen experimentell ausgeführt.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Th. Lobenstein, H. Ende und F. Herold.)

Als Ausgangsmaterial diente in allen Fällen Äthyliden-phenylhydrazin, das, wie bereits früher beschrieben[2]), am vorteilhaftesten durch allmähliches Hinzufügen von Phenylhydrazin zu einer mit Eis gekühlten Lösung von Acetaldehyd in leicht siedendem Petroläther gewonnen wird.

1. Darstellung von α-Benzoyl-phenylhydrazin.

a) Benzoylierung. Man benutzt hierzu am besten ein Glasgefäß mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, dessen eine Bohrung ein Chlorcalciumrohr, dessen andere einen Tropftrichter trägt, der wiederum oben mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist. Zu einer

---

[1]) Diese Berichte **20**, 1713 [1887]; Ann. d. Chem. **252**, 310 [1889].

[2]) Ann. d. Chem. **342**, 25 [1905].

mit Eiswasser gekühlten Lösung von 4 g Äthylidenphenylhydrazin in 15 g völlig trocknem Pyridin läßt man unter Schütteln allmählich 6 ccm Benzoylchlorid tropfen. Nach etwa halbstündigem Stehen gießt man man das Reaktionsgemisch in Eiswasser, wobei sich ein Öl abscheidet, welches bald krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus 60-prozentigem Alkohol erhält man das α-Benzoyl-äthyliden-phenylhydrazin in farblosen Krystallen (rechteckigen Tafeln und Würfeln mit abgestumpften Ecken) vom Schmp. 90—91°[1]). Die Krystalle sind in Äthyl-, Methylalkohol, Ligroin, Äther ziemlich leicht, in Petroläther schwer löslich.

b) Abspaltung der Äthylidengruppe. In die durch Eis gekühlte Lösung von α-Benzoyl-äthyliden-phenylhydrazin in etwa 10 Teilen Alkohol wird längere Zeit Chlorwasserstoff eingeleitet. Alsbald scheidet sich das Chlorhydrat des α-Benzoyl-phenylhydrazins in farblosen, nadelförmigen Krystallen aus, die bei 202° schmelzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Dieses Chlorhydrat wurde bereits von A. Michaelis und Fr. Schmidt[2]) dargestellt.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats wäßrige Natriumcarbonat- oder -acetatlösung, so scheidet sich das freie α-Benzoylphenylhydrazin aus, welches entsprechend der Angabe von Michaelis und Schmidt (loc. cit.) bei 70° schmilzt.

2. Darstellung von α-*p*-Nitrobenzoyl-phenylhydrazin.

a) Benzoylierung. Zu einer gekühlten Lösung von 2 g Äthylidenphenylhydrazin in 5 ccm trocknem Pyridin läßt man in der oben beschriebenen Weise allmählich eine Lösung von 3.5 g *p*-Nitrobenzoylchlorid in etwa 50 ccm trocknem Äther zutropfen. Sind auch nur Spuren von Feuchtigkeit zugegen, so scheiden sich hierbei allmählich gelbliche Krystalle von *p*-Nitrobenzoesäure-anhydrid (Schmp. 190°) aus. Nach etwa halbstündigem Stehen wird filtriert und die ätherische Lösung eingedunstet, wobei der gelbliche Rückstand krystallinisch erstarrt. Sollte ein Teil nur in eine gelbliche Schmiere übergehen, so bewirkt man durch Hinzufügen von kaltem Wasser schnell eine Krystallisation. Die mit Äther gewaschenen Krystalle lassen sich durch Umkrystallisieren aus 75-proz. Alkohol oder durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther weiter reinigen. So erhält man das

α-*p*-Nitrobenzoyl-äthylidenphenylhydrazin,

$$C_6H_5.N\begin{cases} N:CH.CH_3 \\ CO.C_6H_4.NO_2, \end{cases}$$

in hellgelben, an den Enden meist zugespitzten Prismen vom Schmp. 116—117°; leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer löslich in kaltem Äthyl- und Methylalkohol, fast unlöslich in Äther.

[1]) Früher (l. c.) wurde nach dem Umkrystallisieren aus einem Petroläther-Ligroingemisch der Schmp. 89—90° beobachtet.

[2]) Diese Berichte **20**, 1714 [1887].

0.1253 g Sbst.: 0.2912 g CO_2. — 0.1500 g Sbst.: 0.3484 g CO_2, 0.0632 g H_2O. — 0.1155 g Sbst.: 15.5 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N_3$. Ber. C 63.57, H 4.63, N 14.85.
Gef. » 63.38, 63.35, » 4.71, » 15.06.

b) Abspaltung der Äthylidengruppe. Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die gut gekühlte Lösung des *p*-Nitrobenzoylderivates in etwa 10 Teilen Alkohol erhält man als krystallinische Abscheidung das

α-*p*-Nitrobenzoyl-phenylhydrazin-Chlorhydrat,
$C_6H_5N(NH_2HCl)CO.C_6H_4.NO_2$,

in hellgelben Nadeln, die bei etwa 183° sintern und bei 195—196° unter Zersetzung schmelzen; in Wasser ziemlich schwer, in Äthyl- und Methylalkohol ziemlich leicht löslich. Beim Lösen tritt schon teilweise Spaltung in freie Säure und Base ein, so daß sich das Salz nur aus salzsäurehaltigen Lösungsmitteln (Alkohol mit HCl gesättigt) umkrystallisieren läßt. In Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin, auch in der Wärme unlöslich.

0.2138 g Sbst.: 0.0989 g AgCl. — 0.1916 g Sbst.: 0.0912 g AgCl.

$C_{13}H_{12}O_3N_3Cl$. Ber. Cl. 12.08. Gef. Cl. 11.44, 11.77.

Durch Zusatz von Natriumcarbonat oder -acetat zu der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats erhält man die freie Base, die sich durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther reinigen läßt, das

α-*p*-Nitrobenzoyl-phenylhydrazin, $C_6H_5.N(NH_2)CO.C_6H_4NO_2$; hellgelbe, glänzende Krystalle vom Schmp. 141—142°; in Äthyl-, Methylalkohol, Benzol ziemlich leicht, in Äther schwer löslich.

0.1301 g Sbst.: 0.2893 g CO_2, 0.0543 g H_2O. — 0.1419 g Sbst.: 20.55 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{13}H_{11}O_3N_3$. Ber. C 60.67, H 4.31, N 16.35.
Gef. » 60.65, » 4.67, » 16.41.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Acetylprodukt dargestellt, indem die freie Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Zeit erhitzt und das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen in 50-prozentigen Alkohol gegossen wurde. Dabei schied sich das

α-*p*-Nitrobenzoyl-*β*-acetyl-phenylhydrazin,
$C_6H_5.N(NH.CO.CH_3)CO.C_6H_4.NO_2$,

in hellgelben Krystallen ab, die, aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert, bei 184—185° schmelzen; in Äthyl- und Methylalkohol leicht, in Äther und Benzol schwer löslich.

0.1059 g Sbst.: 13.70 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N_3$. Ber. N 14.15. Gef. N 14.54.

3. Darstellung von *α-m*-Nitrobenzoyl-phenylhydrazin.

a) Die Benzoylierung geschieht mit *m*-Nitrobenzoylchlorid in der gleichen Weise wie unter 2a) beschrieben. Das Anhydrid der *m*-Nitrobenzoesäure scheidet sich dabei nicht aus. Der nach dem Abblasen des Äthers bleibende krystallinische Rückstand wird mit Eiswasser behandelt, wodurch die Krystallisation vollständig wird, und aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. So erhält man das

α-m-Nitrobenzoyl-äthyliden-phenylhydrazin,

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}N:CH.CH_3\\CO.C_6H_4.NO_2\end{matrix},$$

in gelblich-weißen Blättchen vom Schmp. 124—125°; in Äthyl-, Methylalkohol, Benzol ziemlich leicht, in Äther schwer löslich.

0.1308 g Sbst.: 0.2795 g CO_2, 0.0535 g H_2O. — 0.1374 g Sbst.: 18.25 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N_3$. Ber. C 63.57, H 4.63, N 14.85.
Gef. » 63.50, » 4.59, » 15.27.

b) Die Abspaltung der Äthylidengruppe wird ebenfalls in der unter 2b) beschriebenen Weise ausgeführt. Dabei entsteht:

α-m-Nitrobenzoyl-phenylhydrazin-chlorhydrat,

$$C_6H_5.N(NH_2HCl)CO.C_6H_4.NO_2,$$

gelblich-weiße, spitze Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert), die bei 176—177° unter Zersetzung schmelzen. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der entsprechenden *p*-Nitroverbindung (s. 2b).

0.2282 g Sbst.: 0.1081 g AgCl. — 0.1688 g Sbst.: 0.0802 g AgCl.

$C_{13}H_{12}O_3N_3Cl$. Ber. Cl 12.08. Gef. Cl 11.71, 11.75.

Aus diesem Chlorhydrat wird in der oben beschriebenen Weise die freie Base gewonnen, das

α-m-Nitrobenzoyl-phenylhydrazin, $C_6H_5.N(NH_2)CO.C_6H_4.NO_2$, nach dem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol gelblich-weiße, meist sechskantige Tafeln vom Schmp. 123—124°; in Äthyl-, Methylalkohol, Benzol ziemlich leicht, in Äther sehr schwer löslich.

0.0622 g Sbst.: 9.25 ccm N (20.5°, 759 mm).

$C_{13}H_{11}O_3N_3$. Ber. N 16.35. Gef. N 16.86.

4. Darstellung von *α-p*-Chlorbenzoyl-phenylhydrazin.

a) Die Benzoylierung geschieht am vorteilhaftesten in der Weise, daß man eine gut gekühlte Lösung von 2 g *p*-Chlorbenzoylchlorid in etwa

20 ccm trocknem Äther allmählich mit 2 g Äthylidenphenylhydrazin, gelöst in 10 g trocknem Pyridin, in Reaktion bringt und das Gemisch etwa zwei Tage sich selbst überläßt. Dann wird die Masse in Eiswasser gegossen, wobei sich ein rotgelbes Öl abscheidet, das beim Verdunsten des Äthers krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin oder Petroläther erhält man das

α-p-Chlorbenzoyl-äthyliden-phenylhydrazin,

$$C_6H_5 . N \begin{cases} N:CH.CH_3 \\ CO.C_6H_4.Cl \end{cases},$$

in zwei Modifikationen neben einander: in gelben, derben, rhombischen Krystallen und in farblosen, meist fächer- oder drusenförmig zusammengelagerten Prismen, beide einzeln und gemischt von demselben Schmp. 90—91°. Läßt man das Krystallisationsgemisch längere Zeit stehen, so verschwinden die farblosen Prismen allmählich, indem sie in die gelben Rhomben übergehen, so daß schließlich alles einheitlich ist. Löst man die gelben Krystalle in heißem Petroläther und kocht die Lösung einige Zeit mit entwässerter Soda, so scheiden sich aus dem Filtrat beim Erkalten zunächst nur die farblosen Prismen ab, welche sich unter der Lösung dann allmählich wieder in die gelben Rhomben umwandeln. Beim Umkrystallisieren aus etwa 30-proz., wäßrigem Alkohol erhält man aus beiden Modifikationen ebenfalls nur die farblosen Prismen, die dann nicht ohne weiteres in die gelbe Modifikation übergehen. Die Substanz ist also dimorph; die farblosen Prismen sind die labile, die gelben Rhomben die stabile Modifikation. Ob diese Dimorphie, bei der es eine Schmelzpunktsdifferenz nicht zu geben scheint, lediglich physikalisch-krystallinischer Natur ist, oder auch von chemischer Isomerie begleitet wird, ist vorläufig noch unentschieden.

Beide Modifikationen sind in Äthyl-, Methylalkohol, Äther, Benzol leicht löslich, in Petroläther, Ligroin in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich.

0.1798 g Sbst.: 16.85 ccm N (19°, 764.5 mm). — 0.1725 g Sbst.: 0.0870 g AgCl. — 0.2082 g Sbst.: 0.1056 g AgCl.

$C_{15}H_{13}ON_2Cl$. Ber. N 10.28, Cl 13.01.
Gef. » 10.78, » 12.47, 12.54.

Werden bei der Darstellung nicht absolut trockne Substanzen verwendet und läßt man sie nicht lange genug auf einander einwirken, so erhält man als Reaktionsprodukt das bisher nicht bekannte

p-Chlorbenzoesäure-anhydrid, $(Cl.C_6H_4.CO)_2O$,

aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert, in farblosen, glänzenden, langen Prismen und Nadeln vom Schmp. 193—194°.

0.2180 g Sbst.: 0.2095 g AgCl.

$C_{14}H_8O_3Cl_2$. Ber. Cl 24.03. Gef. Cl 23.76.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das Anhydrid in das Kaliumsalz der *p*-Chlorbenzoesäure übergeführt, die auf Zusatz von Mineralsäure in farblosen Krystallen ausfällt. Die Säure hat die von Beilstein und Schlun[1]) angegebenen Eigenschaften; sie schmilzt unter Bräunung bei 236° und läßt sich sublimieren.

b) Die Abspaltung der Äthylidengruppe geschieht in der oben beschriebenen Weise. Dabei erhält man das

α-*p*-Chlorbenzoyl-phenylhydrazin-chlorhydrat,
$C_6H_5 . N(NH_2HCl)CO . C_6H_4Cl$,

nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 192—193°.

0.0918 g Sbst.: 0.0916 g AgCl.

$C_{13}H_{12}ON_2Cl_2$. Ber. Cl 25.05. Gef. Cl 24.67.

Die aus diesem Chlorhydrat durch Natriumcarbonat oder -acetat frei gemachte Base, das

α-*p*-Chlorbenzoyl-phenylhydrazin, $C_6H_5 . N(NH_2)CO . C_6H_4Cl$,

krystallisiert aus 50-proz. Alkohol in farblosen, spitzwinkligen Rhomben vom Schmp. 128—129°.

0.1426 g Sbst.: 14.70 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{13}H_{11}ON_2Cl$. Ber. N 11.36. Gef. N 11.57.

Berlin, Juli 1910.

---

354. E. Schulze:
Zur Kenntnis der Stachyose und der Lupeose.

(Eingegangen am 7. Juli 1910.)

Die im Jahre 1890 von A. von Planta und mir[2]) in den Stachysknollen entdeckte Stachyose, für die wir, jedoch mit Vorbehalt, die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$ aufstellten, ist später von Tanret[3]) für identisch mit dem aus Eschen-Manna von ihm dargestellten Tetra-

---

[1]) Ann. d. Chem. **133**, 243 [1865].

[2]) Diese Berichte **23**, 1692 [1890], sowie Landwirtsch. Versuchsstationen Bd. XL, S. 277.

[3]) Compt. rend. **134**, 1586; Bull. soc. chim. [3] **27**, 947, sowie Compt. rend. **136**, 1569. Tanret bezeichnete dieses Kohlehydrat anfangs als Mannatetrose.

saccharid, $C_{24}H_{42}O_{21} + 4H_2O$, erklärt worden. Die Stachyose liefert bei der Hydrolyse ein Gemenge von Galaktose, Traubenzucker und Fructose; und zwar besteht, wie aus der Schleimsäure-Ausbeute zu schließen ist, die Hälfte dieses Gemenges aus Galaktose. Dieser Umstand sprach gegen die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$. Wahrscheinlicher waren die Formeln $C_{24}H_{42}O_{21}$ und $C_{36}H_{64}O_{32}$; beide wurden von A. von Planta und mir[1]) für zulässig erklärt. Daß wir keine dieser beiden Formeln in später erfolgten Publikationen verwendeten, hat seinen Grund darin, daß eine bald nach der Entdeckung der Stachyose ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung am besten der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ entsprach. Später ist die Molekulargewichtsbestimmung unter Verwendung von drei krystallisierten Stachyose-Präparaten nach dem kryoskopischen Verfahren in unserem Laboratorium wiederholt worden; auch die dabei erhaltenen Resultate entsprachen am besten der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$. Trotzdem muß es im Hinblick auf die Schleimsäureausbeute, sowie auf die von Tanret gemachte Beobachtung, daß die Stachyose beim Erhitzen mit verdünnter Essigsäure unter Abspaltung von Fructose in ein Trisaccharid übergeht, für höchst wahrscheinlich erklärt werden, daß die Stachyose ein Tetrasaccharid ist. Warum die Molekulargewichtsbestimmung ein abweichendes Resultat lieferte, vermögen wir freilich zurzeit nicht zu erklären.

Die auf Veranlassung von A. von Planta und mir von C. Schall ausgeführte krystallograpische Untersuchung der Stachyose hatte wegen schlechter Ausbildung der bezüglichen Krystalle hinsichtlich des Krystallsystems eine Entscheidung nicht gegeben; doch wurde es als möglich bezeichnet, daß die Krystalle asymmetrisch seien. Später erhielt ich weit besser ausgebildete Krystalle und konnte letztere auch ohne Schwierigkeit umkrystallisieren[2]). Eine auf meine Bitte von meinem Kollegen, Prof. U. Grubenmann ausgeführte Untersuchung ergab, daß sie dem rhombischen Krystallsystem angehören — dem gleichen System also, in welchem das aus Manna dargestellte Tetrasaccharid krystallisiert.

Die aus dem Samen von Lupinus luteus und Lupinus angustifolius von uns dargestellte Lupeose[3]) stimmt im spezifischen Dre-

[1]) Man vergl. diese Berichte **23**, 1695 [1890], Anmerkung 2.

[2]) Wenn man die Stachyose in der vierfachen Menge Wassers löst, die Lösung mit so viel Alkohol versetzt, daß nach dem Umrühren eine Trübung bleibt und in die Flüssigkeit sodann einige Stachyosekrystalle bringt, so scheiden sich nach einiger Zeit an den Wandungen und am Boden des Gefäßes Krystalle aus. Auch die durch Alkohol gefällte Stachyose ließ sich in dieser Weise wenigstens partiell in Krystallform überführen.

[3]) Diese Berichte **25**, 2213 [1892], sowie Landwirtsch. Versuchsstationenen, Bd. **41**, S. 207. Die Lupeose ist ursprünglich β-Galactan genannt worden.

hungsvermögen, sowie in Bezug auf die Schleimsäure-Ausbeute fast ganz mit der Stachyose überein, konnte aber bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden. Bei der Hydrolyse lieferte sie Galaktose und Fructose; daß daneben noch eine dritte, und zwar eine rechtsdrehende, Zuckerart entstand, konnte für wahrscheinlich erklärt werden. Doch gelang es damals nicht, unter den beim Erhitzen mit Salpetersäure entstandenen Produkten Zuckersäure, das Oxydationsprodukt des Traubenzuckers, nachzuweisen. Versuche, die wir jetzt unter Verwendung von zwei Lupeose-Präparaten und unter genauer Befolgung der von B. Tollens gegebenen Vorschriften ausführten, gaben aber ein positives Resultat. Es gelang uns, ein schwer lösliches Kaliumsalz darzustellen, das im Aussehen und Verhalten mit saurem, zuckersaurem Kalium übereinstimmte. Der Silbergehalt des daraus mittels Silbernitrat dargestellten Silbersalzes wurde in drei Bestimmungen zu 50.43 %, 50.60 % und 50.68 % gefunden, während die Theorie für zuckersaures Silber 50.9 % Silber verlangt. Die Lupeose liefert also bei der Hydrolyse die gleichen Produkte, wie die Stachyose. Da sie bei der Oxydation ebensoviel Schleimsäure liefert, wie die Stachyose, so ist es sehr wahrscheinlich, daß sie ebenfalls ein Tetrasaccharid ist (eine Formel mit 24 Atomen C ist früher schon von uns als möglich für die Lupeose hingestellt worden).

Die früher von uns untersuchten Lupeosepräparate sind durch wiederholte Fällung mit Alkohol aus wäßriger Lösung gereinigt worden. Die von mir gemachte Beobachtung, daß die Lupeose in Methylalkohol weit löslicher ist, als in Äthylalkohol, veranlaßte uns, noch ein anderes Verfahren zu Hilfe zu nehmen. Wir gossen eine wäßrige Lupeoselösung in Methylalkohol, entfernten die dabei entstandene Fällung durch Filtration und versetzten das Filtrat mit absolutem Alkohol, wobei noch ein starker Niederschlag entstand; dieser wurde abfiltriert und über Schwefelsäure getrocknet. Für das spezifische Drehungsvermögen des so erhaltenen Präparates, bestimmt in ca. 5-prozentiger wäßriger Lösung bei 17—18°, wurde $[\alpha]_D = +148.0°$ gefunden[1]). Diese Zahl übersteigt etwas die früher gefundenen Werte ($[\alpha]_D = +138 - 144°$), woraus man wohl auf größere Reinheit des jetzt untersuchten Präparats schließen darf. Wahrscheinlich enthielten die früher dargestellten Präparate eine Beimengung, die zusammen mit einem Teil der Lupeose in die durch Methylalkohol hervorge-

[1]) Berechnet für die wasserfreie Substanz. Der Wassergehalt des bezüglichen Präparats wurde durch Trocknen im Wasserstoffstrome bei 100° bestimmt.

brachte Fällung überging. Zu erwähnen ist hier noch, daß wir auf dem gleichen Wege ein aus den Samen von Phaseolus vulgaris dargestelltes Kohlenhydratpräparat in 2 Teile von ungleichem Drehungsvermögen zerlegen konnten. Für den durch Methylalkohol aus wäßriger Lösung gefällten Teil wurde $[\alpha]_D = +104.7^0$, für den aus dem Filtrat durch Äthylalkohol gefällten dagegen $[\alpha]_D = +136^0$ gefunden. Das spezifische Drehungsvermögen des letzteren Präparats stieg, nach nochmaliger Reinigung auf dem gleichen Wege auf $+140.5^0$ [1]) — eine Zahl, die dem für Lupeose gefundenen Werte naheliegt. Da dieses Präparat bei der Oxydation mittels Salpetersäure ungefähr 38 % Schleimsäure lieferte [2]), so ist es sehr wahrscheinlich, daß hier Lupeose vorlag, die auf dem beschriebenen Wege, wenn auch wohl nicht vollständig, von einem schwächer drehenden Kohlenhydrat getrennt werden konnte. Auch die Samen von Phaseolus vulgaris scheinen also Lupeose zu enthalten.

Obwohl die Lupeose in verschiedenen Punkten mit der Stachyose übereinstimmt, kann sie doch nach unserem gegenwärtigen Wissen nicht für identisch mit letzterer erklärt werden, denn wir konnten sie auf den Wegen, die bei der Stachyose zum Ziele führen, nicht in Krystallform überführen. Daß die Lupeose eine einheitliche Substanz ist, kann zwar nicht für sicher, aber doch für wahrscheinlich erklärt werden. Denn wir erhielten bei Darstellung dieses Kohlenhydrats aus verschiedenen Samen und nach verschiedenen Methoden Präparate, die nur geringe, durch das Vorhandensein kleiner Beimengungen erklärbare Abweichungen im Drehungsvermögen zeigten und bei der Oxydation annähernd die gleichen Schleimsäuremengen lieferten. Ob man die Lupeose, gleich der Stachyose, durch Erhitzen mit Essigsäure in Fructose und ein Trisaccharid spalten kann, soll noch untersucht werden [3]), ebenso auch das Verhalten der Lupeose gegen Enzyme [4]).

---

[1]) Alle diese Zahlen beziehen sich auf die wasserfreie Substanz der Präparate und auf ca. 5-prozentige wäßrige Lösungen.

[2]) Die Bestimmung wurde nach der von Tollens gegebenen Vorschrift ausgeführt.

[3]) Ein vorläufiger Versuch zeigte uns, daß beim Erhitzen der Lupeose mit verdünnter Essigsäure eine reduzierende Zuckerart entstand, die wahrscheinlich Fructose war.

[4]) Die interessanten Beobachtungen, welche C. Neuberg, in Verbindung mit T. Marx und S. Lachmann über das Verhalten der Raffinose und der Stachyose gegen Enzyme gemacht hat (Biochem. Ztschr. **3**, 519 u. 539, sowie **24**, 171), lassen es wünschenswert erscheinen, auch das Verhalten der Lupeose gegen Enzyme zu untersuchen.

Die Versuche mit Lupeose, deren Resultate an anderer Stelle ausführlicher veröffentlicht werden sollen, habe ich unter Mitwirkung von U. Pfenninger ausgeführt.

Zürich, Agrikulturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

355. Wilhelm Wislicenus und Max Fischer: Über die Kondensation von Äthylnitrat mit *o*-Brombenzylcyanid.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

Äthylnitrat kondensiert sich unter dem Einflusse von Natriumäthylat mit *o*-Brombenzylcyanid etwas weniger glatt als mit dem entsprechenden *para*-Derivat [1]). Durch die Anwendung von Kaliumäthylat als Kondensationsmittel gelang es indessen, eine gute Ausbeute der Kaliumverbindung des *o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils

$$Br.C_6H_4.C(CN):NOOK$$

zu erhalten. Diese ist durch einen ähnlichen Reaktionsreichtum ausgezeichnet wie die früher beschriebenen analogen Substanzen [2]). Aus der freien Verbindung wird leicht salpetrige Säure abgespalten, während die Cyangruppe intakt bleibt; unter Zusammentreten zweier Reste [3]) entsteht dann das *o*,*o*'-Dibrom-α, α'-dicyan-stilben. In alkalischer Lösung haftet die Isonitrogruppe fester, dagegen geht beim Kochen die Cyangruppe heraus, und man erhält die Natriumverbindung des *o*-Bromphenyl-nitromethans. Bei stärkerem Erhitzen der alkalischen Lösung wird auch die Isonitrogruppe in Form von Natriumnitrit abgeworfen: es bildet sich *o*,*o*'-Dibrom-stilben; Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd verwandeln die Cyangruppe in die Carbonamidgruppe. Durch Behandeln mit Brom und darauf folgende Abspaltung von Stickoxyd und Brom aus dem Einwirkungsprodukt kann man *o*-Brombenzoyl-cyanid darstellen. Durch Reduktion erhält man die *o*-Bromphenylamido-essigsäure.

Um das *o*-Brombenzyl-cyanid in möglichst einfacher Weise als Ausgangsmaterial zu gewinnen, haben wir folgenden Weg eingeschlagen:

---

[1]) Diese Berichte **41**, 4121 [1908].

[2]) Diese Berichte **35**, 1755 [1902]; **36**, 1194 [1903]; **38**, 502 [1905].

[3]) Über die Neigung der in der Methylgruppe substituierten Toluolderivate, durch Zusammentritt zweier Moleküle Dibenzylderivate zu bilden, vergl. Bamberger, diese Berichte **19**, 2639 [1886].

Toluol wird zunächst in der Kälte bei Gegenwart von etwas Jod als Halogenüberträger bromiert und das entstandene Gemenge von *o*- und *p*-Bromtoluol ohne weitere Trennung in der Wärme (etwa 100°) und im Sonnenlicht mit einer neuen, die berechnete nicht ganz erreichenden Menge von Brom behandelt. Läßt man das flüssige Produkt nun einige Zeit in der Kälte stehen, so krystallisiert die Hauptmenge des *p*-Brombenzyl-bromids in schönen langen, fast farblosen Nadeln (Schmp. 61°) aus, während die ölige Mutterlauge das *o*-Brombenzyl-bromid mit unverändertem Bromtoluol und noch etwas *para*-Verbindung enthält. Man destilliert sie mit Wasserdampf, wobei man zweckmäßig Wasser anwendet, in das man den bei den vorausgehenden Bromierungen entstandenen Bromwasserstoff eingeleitet hat. Nach Jackson[1]) wird hierdurch die Bildung des *o*-Brombenzylalkohols vermieden. Die ersten Fraktionen enthalten neben dem *o*-Brombenzylbromid Bromtoluol, die letzten noch etwas *p*-Brombenzylbromid, das man durch Abkühlen auf + 10—12° ausfrieren läßt. Das ölige, noch bromtoluolhaltige Produkt wird nun in der früher angegebenen Weise[2]) mit Cyankalium behandelt. Beim Versetzen des Reaktionsgemisches mit viel Wasser scheidet sich das *o*-Brombenzylcyanid als braunes Öl ab. Jackson und White[3]) geben an, daß es sich bei der Destillation zersetze. Es läßt sich aber in Portionen von etwa 40 g durch Vakuumdestillation leicht reinigen, wodurch man es auch am besten von dem beigemengten Bromtoluol trennt. Die Ausbeute erreichte nicht ganz die Hälfte des angewendeten rohen *o*-Brombenzylbromids.

Das *o*-Brombenzylcyanid siedet unzersetzt bei 145—147° unter einem Druck von 13 mm.

Die Kondensation mit Äthylnitrat durch Natriumäthylat in alkoholischer Lösung liefert nur ungefähr 30% der theoretischen Menge an

Natrium-*o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitril,

$$Br.C_6H_4.C\begin{smallmatrix}CN\\NOONa\end{smallmatrix}$$

Das braunrote Reaktionsgemisch enthielt die Natriumverbindung als gelblich gefärbten Niederschlag, dessen Menge sich durch Zusatz von Äther erheblich vermehrte. Aus heißem Alkohol krystallisiert sie in kleinen farblosen Blättchen, die bei 283—285° unter Zersetzung unscharf schmelzen, bei weiterer rascher Temperatursteigerung aber unter Feuererscheinung verpuffen.

[1]) Amer. Chem. Journ. **1**, 101 [1879—80].
[2]) Diese Berichte **41**, 4122 [1908].
[3]) Amer. Chem. Journ. **2**, 316 [1880—81].

0.1113 g Sbst.: 0.1480 g CO_2, 0.0187 g H_2O. — 0.0938 g Sbst.: 8.7 ccm N (14°, 745 mm). — 0.1706 g Sbst.: 0.1219 g AgBr. — 0.4310 g Sbst.: 0.1192 g Na_2SO_4.

$C_8H_4O_2N_2BrNa$. Ber. C 36.5, H 1.4, N 10.7, Br 30.4, Na 8.8.
Gef. » 36.3, » 1.9, » 10.8, » 30.4, » 8.9.

Kalium-*o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitril.

Besser gelingt die Kondensation mit der alkoholisch-ätherischen Kaliumäthylatlösung, deren Bereitung früher beschrieben worden ist [1]). Gibt man zu dieser portionenweise und unter Kühlung eine ätherische Lösung gleichmolekularer Mengen von Äthylnitrat und *o*-Brombenzylcyanid, so tritt die Reaktion sofort ein. Die Flüssigkeit färbt sich braun, und die Ausscheidung der Kaliumverbindung beginnt, wenn etwa $^1/_3$ der Lösung hinzugesetzt ist.

Man läßt einige Stunden an einem kühlen Orte stehen, filtriert von dem etwas rötlich gefärbten Niederschlag ab und wäscht mit Äther nach. Ausbeute ca. 70 % der Theorie. Aus heißem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert, bildet das Salz farblose glänzende Blättchen, die sich beim Erhitzen ebenso verhalten wie die Natriumverbindung.

0.1033 g Sbst.: 0.1313 g CO_2, 0.0175 g H_2O. — 0.1144 g Sbst.: 9.9 ccm N (15°, 746 mm). — 0.1658 g Sbst.: 0.1106 g AgBr. — 0.2593 g Sbst.: 0.0808 g K_2SO_4.

$C_8H_4O_2N_2BrK$. Ber. C 47.5, H 2.8, N 10.0, Br 28.4, K 14.0.
Gef. » 34.7, » 1.5, » 10.1, » 28.6, » 14.0.

Die beiden Salze lösen sich in Wasser mit neutraler Reaktion. Sie sind durch einige auffallende Reaktionen von der isomeren *para*-Verbindung leicht zu unterscheiden. Die wäßrige Lösung gibt mit etwas Eisenchlorid weder eine Fällung noch eine besonders hervortretende Färbung (*para*-Derivat: schwarzgrüner Niederschlag), dagegen färbt sich die alkoholische Lösung mit diesem Reagens tief braunrot (*para*-Derivat: grünlichbraun bis dunkelgrün). Vor allem aber sind die Lösungen durch einen sehr intensiven, schon bei großer Verdünnung wahrnehmbaren süßen Geschmack ausgezeichnet, während das *para*-Derivat ohne Geschmack ist, höchstens auf der Zunge etwas brennt.

o-Bromphenyl-isonitro-acetonitril.

Wenn man verdünnte wäßrige Lösungen der Salze unter guter Kühlung ansäuert, so scheidet sich ein Öl aus, das unter leichter Rotfärbung bald wachsartig erstarrt. Dies ist das freie *o*-Bromphenyl-

[1]) Vergl. z. B. diese Berichte **43**, 1827 [1910].

isonitro-acetonitril. Zur Reinigung nimmt man es am besten gleich nach der Ausfällung in viel kaltem Petroläther auf und überläßt die Lösung im Vakuum der langsamen Verdunstung. Die Substanz bildet schwach gelbliche Prismen mit aufgesetzter Pyramide, die bei 51—52° schmelzen.

0.1539 g Sbst.: 0.2250 g CO_2, 0.0336 g H_2O. — 0.1259 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 713 mm). — 0.1845 g Sbst.: 0.1432 g AgBr.

$C_8H_5O_2N_2Br$. Ber. C 39.8, H 2.1, N 11.6, Br 33.2.
Gef. » 39.9, » 2.4, » 11.6, » 33.0.

In Alkohol und Äther ist die Verbindung leicht löslich. Die alkoholische Lösung gibt eine intensiv rote Eisenchloridreaktion. Während das entsprechende *para*-Derivat sich schon nach zweitägigem Stehen im Exsiccator völlig zersetzt, kann man die *ortho*-Verbindung längere Zeit aufbewahren, ohne daß sie sich stärker zersetzt. Erst nach Wochen zerfließt sie zu einer harzigen Masse, aus der nach langer Zeit das

Bis-*o*-bromphenyl-maleinsäurenitril (*o,o'*-Dibrom-α,α'-dicyanstilben), $Br.C_6H_4.C(CN):C(CN).C_6H_4.Br$,

auskrystallisiert. Man kann es leichter, wenn auch nicht in beträchtlicher Ausbeute erhalten, wenn man das durch Ansäuern gefällte *o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitril in Benzol aufnimmt und die Lösung auf dem Dampfbad erwärmt. Die erst gelbe Lösung wird vorübergehend rot, spaltet dann salpetrige Säure ab unter abermaliger Gelbfärbung. Nach starkem Einengen erstarrt die konzentrierte Benzollösung zu einem Krystallbrei, aus dem durch wenig Alkohol eine leicht lösliche, schwer krystallisierende, nicht näher untersuchte Substanz herausgelöst wird. Der Rückstand krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 145° schmelzen.

0.1011 g Sbst.: 0.1828 g CO_2, 0.0210 g H_2O. — 0.0754 g Sbst.: 4.6 ccm N (17°, 745 mm). — 0.1684 g Sbst.: 0.1622 g AgBr.

$C_{16}H_8N_2Br_2$. Ber. C 49.5, H 2.1, N 7.2, Br 41.2.
Gef. » 49.3, » 2.3, » 7.0, » 41.0.

Methyläther des o-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils, $Br.C_6H_4.C(CN):NOOCH_3$.

Die Silberverbindung des *o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils kann man aus der wäßrigen Lösung des oben beschriebenen Kaliumsalzes durch Silbernitrat ausfällen. Sie stellt ein gelbliches Pulver dar, das sich am Licht rasch dunkel färbt. Die Umsetzung mit Jodmethyl erfolgt am glattesten ohne Lösungsmittel etwa bei der Temperatur von 40—50°. Da sie aber unter Wärmeentwicklung verläuft und eine Überhitzung leicht zu einer unter

Feuererscheinung erfolgenden Verpuffung Veranlassung gibt, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen: Gleiche Mengen des getrockneten Silbersalzes und Jodmethyl wurden bei der Temperatur der Eis-Kochsalz-Mischung zusammengegeben und vermengt. Nach einigen Minuten wurde das Gefäß mit der Reaktionsmasse aus der Kältemischung herausgenommen und mit dem Thermometer die Temperatur beobachtet. Die lebhafter werdende Reaktion zeigte sich durch eine immer rascher steigende Temperatur an. Wenn diese 60—70° erreicht hatte, wurde wieder energisch gekühlt und in dieser Weise fortgefahren, bis keine Wärmeentwicklung mehr zu beobachten war. Dann wurde die Masse einige Stunden stehen gelassen und endlich mit Äther ausgezogen. Beim Einengen der Lösung erstarrt der Rest zu einem Krystallbrei. Die in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Substanz wurde nach dem Abpressen auf porösem Ton in Petroläther aufgenommen. Beim Verdunsten desselben erhält man farblose Krystallaggregate vom Schmp. 104—105°, die sich nach längerem Aufbewahren unter Braunfärbung allmählich zersetzen.

0.0915 g Sbst.: 0.1412 g CO_2, 0.0250 g H_2O. — 0.1052 g Sbst.: 10.3 ccm N (20°, 735 mm). — 0.1632 g Sbst.: 0.1193 g AgBr.

$C_9H_7O_2N_2Br$. Ber. C 42.4, H 2.7, N 11.0, Br 31.3.
Gef. » 42.1, » 3.0, » 11.0, » 31.1.

o-Brom-phenyl-nitromethan, $Br.C_6H_4.CH_2.NO_2$.

Man kocht das Kaliumsalz des *o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils mit etwa der zwanzigfachen Menge fünfprozentiger Natronlauge im offenen Gefäß, bis die Ammoniakentwicklung aufhört und dampft hierauf bis zur beginnenden Krystallisation ein. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einem bräunlich gefärbten Krystallkuchen. In ihm liegt das Kalium- bezw. Natriumsalz des *o*-Bromphenyl-isonitro-methans vor, das durch Verseifung und Abspaltung der Cyangruppe entstanden ist. Nach dem Abpressen der Mutterlauge wird es in Wasser gelöst und eiskalt mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es scheidet sich ein farbloser krystallinischer Niederschlag ab, der bei ungefähr 100° schmilzt und eine tiefbraune Eisenchloridreaktion gibt. Danach ist er die *aci*-Nitroverbindung, die bei der langsam erfolgenden Umlagerung in die echte Nitroverbindung leicht ölig wird und dann schwer zu reinigen ist. Am besten läßt man die erste Fällung eine Zeitlang unter der Säure stehen. Man kann sie dann aus Petroläther umkrystallisieren und erhält so wenigstens einen Teil der Substanz analysenrein in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 55—56°. Da sie keine Eisenchloridreaktion mehr zeigen, so stellen sie den echten Nitrokörper dar.

0.1232 g Sbst.: 0.1744 g CO_2, 0.0334 g H_2O. — 0.1864 g Sbst.: 11.0 ccm N (18°, 728 mm). — 0.1653 g Sbst.: 0.1420 g AgBr.

$C_7H_6O_2NBr$. Ber. C 38.9, H 2.8, N 6.5, Br 37.0.
Gef. » 38.6, » 3.0, » 6.6, » 36.6.

o,o'-Dibrom-stilben, $Br.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.Br$.

Genau wie es beim *p*-Derivat beschrieben worden ist[1]), wurde die Kaliumverbindung des *o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils mit verdünnter Natronlauge 2—3 Stunden auf 150—160° erhitzt. In dem erkalteten Rohr findet sich unter der wäßrigen Lösung von Nitriten und Carbonaten eine gelbbraun gefärbte, krystallinisch erstarrte Schmelze, die man mit wenig Alkohol erwärmt, um eine ölige Verunreinigung zu entfernen. Krystallisiert man die Substanz hierauf aus siedendem Alkohol um, so erhält man farblose. stark glänzende Blättchen vom Schmp. 206—208°.

0.1106 g Sbst.: 0.2012 g CO_2, 0.0328 g H_2O. — 0.1612 g Sbst.: 0.1782 g AgBr.

$C_{14}H_{10}Br_2$. Ber. C 49.7, H 3.0, Br 47.3.
Gef. » 49.6, » 3.3, » 47.1.

Die Ausbeute betrug nur etwa 30% der theoretischen Menge. Aus den oben erwähnten, in Alkohol leicht löslichen Verunreinigungen konnte noch eine aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisierende Substanz vom Schmp. 86° isoliert werden, die nach der Analyse isomer mit dem *o,o'*-Dibromstilben ist. Das letztere wurde in Eisessig mit der berechneten Menge Brom bis zur Entfärbung erwärmt. Beim Erkalten krystallisiert das *o,o'*-Dibromstilben-dibromid in farblosen Nadeln (Schmp. 225°).

0.1510 g Sbst.: 0.2280 g AgBr.

$C_{14}H_{10}Br_4$. Ber. Br 64.2. Gef. Br 64.1.

o-Brombenzoyl-cyanid, $Br.C_6H_4.CO.CN$.

Versetzt man die Lösung des Kalium-*o*-bromphenyl-isonitro-acetonitrils mit Brom, so wird ungefähr die einem Molekül entsprechende Menge verbraucht, indem die Farbe des Broms verschwindet und eine milchige Trübung sich einstellt, die sich zu einem gelb gefärbten, schweren Öl ansammelt. Dieses krystallisiert nach dem Aufnehmen in Äther und dem Verdunsten des Lösungsmittels, konnte aber wegen seiner großen Zersetzlichkeit nicht gereinigt werden. Doch ist es nicht zweifelhaft, daß hier das *o*-Bromphenyl-cyan-brom-nitromethan, $Br.C_6H_4.CBr(NO_2)(CN)$, vorliegt, wie es auch in der *para*-Reihe erhalten worden ist[2]). Vor allem verhält es sich ganz ebenso beim Erhitzen, indem es bei etwa 60° unter stürmischer Abspaltung von Stickoxyd und Brom in *o*-Brombenzoylcyanid übergeht. Die Reaktion entspricht der Zersetzung der Brom-nitro-

[1]) Diese Berichte **41**, 4130 [1908]. [2]) Diese Berichte **41**, 4131 [1908].

malonsäureester zu Mesoxalsäureester beim Erhitzen unter dem gewöhnlichen Luftdruck, welche Willstätter und Hottenroth[1]) aufgefunden haben. Charakteristisch ist der Einfluß der Substituenten auf die Gruppe $>C<^{NO_2}_{Br}$. Sind diese Phenyl bezw. Bromphenyl und Cyan, so tritt die Spaltung schon bei 50—60° ein, sind es aber Carboxäthylgruppen, so erfolgt eine Zersetzung erst beträchtlich über 130°, denn Willstätter und Hottenroth konnten den Bromnitromalonsäureester im Vakuum bei 136—137° destillieren. Ähnlich verhält sich der Bromnitroessigester[2]). Dazwischen steht das Bromnitro-fluoren[3]), $(C_6H_4)_2CBr(NO_2)$, welchem der Diphenylenrest die Beständigkeit der Gruppe $>C<^{NO_2}_{Br}$ beeinflußt. Es spaltet sich beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt, der bei 107—108° liegt, und gibt Fluorenon. Beim Bromnitromethan, $H_2CBr(NO_2)$, dagegen ist diese Zersetzung anscheinend noch nicht beobachtet worden; es siedet unzersetzt unter gewöhnlichem Druck bei 146°[4]).

Willstätter und Hottenroth fassen die Reaktion als eine Abspaltung von Nitrosylbromid, NOBr, auf, während wir vorzogen, statt dessen die Abspaltung von Stickoxyd und Brom anzunehmen. Über die Existenz des Nitrosylbromids in Dampfform weiß man nichts sicheres, und da es schon bei seinem Siedepunkt (—2°) zu zerfallen beginnt, so ist es wahrscheinlich, daß es bei den eben erwähnten Reaktionstemperaturen, die teilweise weit über 100° liegen, nicht mehr besteht.

Das auffallende Verhalten der Brom-nitro-malonsäureester hat Willstätter und Hottenroth veranlaßt, der reagierenden Gruppe statt der nächstliegenden Konstitutionsformel (I) eine andere (II) beizulegen:

$$\text{I.}\ >C<^{NO_2}_{Br},\quad \text{II.}\ >C\overset{O}{\frown}N.O.Br\ (\text{oder}\ >C{:}NO.OBr).$$

Da diese Formeln im Tautomerieverhältnis zu einander stehen, so ist die Entscheidung schwierig. Wenn sich durch weitere Untersuchungen die zweite Formulierung bestätigen läßt, so wird man sie auch für die Bromnitroderivate des Benzylcyanids und des Fluorens gelten lassen müssen.

Das *o*-Brombenzoyl-cyanid ist bereits von Russanow erwähnt worden (kurze, gelbe Prismen, Schmp. 62—64°). Wir erhielten es

[1]) Diese Berichte **37**, 1778 [1904]. [2]) A. a. O., S. 1782.
[3]) W. Wislicenus und Waldmüller, diese Berichte **41**, 3340 [1908].
[4]) R. Scholl, diese Berichte **29**, 1824 [1896].

nach der oben erwähnten, auf dem Wasserbad durchgeführten Spaltungsreaktion als gelbliches, stechend riechendes, in der Kälte rasch erstarrendes Öl. Die Masse wurde nach dem Abpressen auf Ton aus siedendem Petroläther umkrystallisiert. Sie ergab dabei lange, flache, glänzende Nadeln, die nahezu farblos waren, und bei 65—67° schmolzen. Die Ausbeute an reiner Substanz erreichte etwa 54% der theoretischen Menge, wird aber bei der Verarbeitung größerer Mengen leicht zu steigern sein, da wir die Mutterlaugen nicht aufgearbeitet haben.

0.1520 g Sbst.: 0.2552 g CO_2, 0.0300 g H_2O. — 0.1802 g Sbst.: 11.2 ccm N (22°, 732 mm). — 0.2200 g Sbst.: 0.1964 g AgBr.

C_8H_4ONBr. Ber. C 45.7, H 1.9, N 6.7, Br 38.1.
Gef. » 45.8, » 2.2, » 6.9, » 38.0.

Versetzt man die ätherische Lösung dieser Verbindung mit Phenylhydrazin, so scheidet sich rasch und unter Wärmeentwicklung ein farbloser Niederschlag aus, das *o*-Brombenzoesäure-phenylhydrazid, $Br.C_6H_4.CO.N_2H_2.C_6H_5$. Aus Alkohol krystallisiert es in Nadeln, die bei 190—198° schmelzen. Mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchlorid zeigt es die Bülowsche Reaktion (intensiv violette Färbung).

0.1246 g Sbst.: 0.2453 g CO_2, 0.0446 g H_2O. — 0.1427 g Sbst.: 12.4 ccm N (17°, 728 mm). — 0.1823 g Sbst.: 0.1170 g AgBr.

$C_{13}H_{11}ON_2Br$. Ber. C 53.6, H 3.8, N 9.6, Br 27.5.
Gef. » 53.8, » 4.0, » 9.8, » 27.3.

o-Bromphenyl-amino-essigsäure, $Br.C_6H_4.CH(NH_2).COOH$.

10 g des Kaliumsalzes des *o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils wurden in etwa 100 g Wasser gelöst, mit 50 g zehnprozentiger Natronlauge versetzt und diese alkalische Flüssigkeit mit 10 g geraspeltem Zink einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Hierdurch wird die Nitrogruppe reduziert. Das Ende der Reaktion erkennt man leicht, indem man eine Probe der Flüssigkeit ansäuert. Ist noch unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden, so fällt es als ein Öl aus, das sich regelmäßig infolge beginnender Zersetzung rot färbt. Ein farbloser, in überschüssiger Säure löslicher Niederschlag zeigt die Beendigung der Reduktion an. In die Lösung wurde zur Ausfällung des Zinks Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Schwefelzink wurde noch einmal mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, die Filtrate vereinigt und auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei entweicht infolge der Verseifung der Cyangruppe Ammoniak. Die eingeengte Flüssigkeit wird nunmehr mit Salzsäure neutralisiert und der farblose Niederschlag — die *o*-Bromphenyl-amino-essigsäure — aus viel verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Sie bildet blättrige Massen. Im offenen Rohr sublimiert die Säure bei 220—225°, im geschlossenen Röhrchen bemerkt man bei 221° Schmelzen unter Blasenbildung.

0.1462 g Sbst.: 0.2225 g CO_2, 0.0496 g H_2O. — 0.1642 g Sbst.: 9.0 ccm N (22°, 739 mm). — 0.1826 g Sbst.: 0.1486 g AgBr.

$C_8H_8O_2NBr$. Ber. C 41.7, H 3.5, N 6.1, Br 34.8.
Gef. » 41.5, » 3.8, » 6.2, » 34.6.

Kaliumsalz des *o*-Bromphenyl-isonitro-acetamids,

$$Br.C_6H_4.C\begin{cases}CO.NH_2\\NOOK\end{cases}.$$

Diese Verbindung entsteht nach der Methode von Radziszewski[1]) bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die alkalische Lösung des Kalium-*o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils.

20 g des letzteren wurden mit 90 g dreiprozentigem Wasserstoffsuperoxyd und 4 ccm 30-prozentiger Kalilauge übergossen. Bei 40—50° wurde die schon bei gewöhnlicher Temperatur einsetzende Sauerstoffentwicklung ziemlich lebhaft und war nach einer halben Stunde zu Ende. Die klare Lösung wurde dann im Exsiccator eingeengt, bis sie zu einem Krystallbrei erstarrt war. Die neue Verbindung ist das Kaliumsalz des *o*-Bromphenyl-isonitro-acetamids. Aus Alkohol krystallisiert es in schönen, langen, noch ein wenig gelblich gefärbten Nadeln, die sich oberhalb 240° zu zersetzen beginnen.

0.1864 g Sbst.: 0.1928 g CO_2, 0.0353 g H_2O. — 0.1628 g Sbst.: 0.0903 g AgBr. — 0.3042 g Sbst.: 0.0771 g AgBr.

$C_8H_6O_3N_2BrK$. Ber. C 28.5, H 1.8, Br 23.8, K 11.6.
Gef. » 28.2, » 2.1, » 23.6, » 11.4.

In Wasser ist das Salz mit neutraler Reaktion löslich. Der Geschmack ist schwach süßlich. Beim Ansäuern scheidet sich ein Öl aus, das sich bald rot färbt und salpetrige Säure abspaltet, sich mithin ähnlich verhält, wie das Nitril. Das freie *o*-Bromphenyl-nitroacetamid scheint also ebenso einer allmählichen Selbstzersetzung anheimzufallen.

Behandelt man die Lösung der Kaliumverbindung mit Brom, so scheidet sich wie beim Nitril ein öliges Brom-nitroderivat ab, das nach dem Aufnehmen in Äther und dem Verdunsten des Lösungsmittels teilweise erstarrt. Die Krystalle lösen sich in heißem Benzol und scheiden sich bei Zugabe von etwas Ligroin in Form farbloser, mikroskopischer Prismen aus, die bei 156—157° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Substanz ist das *o*-Bromphenyl-bromnitroacetamid, $Br.C_6H_4.CBr.(NO_2).CO.NH_2$.

0.1425 g Sbst.: 0.1574 g AgBr.

$C_8H_6O_3N_2Br_2$. Ber. Br 47.3. Gef. Br 47.0.

---

[1]) Diese Berichte **18**, 355 [1885].

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spalten sich auch aus diesem Brom-nitroderivat Brom und Stickoxyd ab. Der Rückstand gab bei der Vakuumdestillation das oben bereits erwähnte *o*-Brombenzoyl-cyanid; es ist also auch noch Wasser ausgetreten unter Rückbildung der Cyan- aus der Carbonamidgruppe.

---

356. Hermann Pauly: Über jodierte Abkömmlinge des Imidazols und des Histidins.

[Aus dem Würzburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

Vor einiger Zeit habe ich in einer orientierenden Untersuchung gemeinsam mit Hrn. K. Gundermann[1]) festgelegt, daß unter den in den Eiweißspaltkörpern nachgewiesenen Ringsystemen der Imidazolkern stark zur Jodaufnahme unter Kohlenstoff-Kernbindung befähigt ist. Das führte uns zu dem Schlusse, daß dieser Kern auch in dem als Imidazylalanin erkannten Histidin der Jodierung zugänglich sein müsse.

Unsere Voraussicht hat sich nun bestätigt, und man wird von jetzt ab mit der Möglichkeit rechnen müssen, in natürlichen Jodproteinen gelegentlich das Jod auch an Histidinkomplexe gebunden zu finden.

Wenn das bisher nicht der Fall war, so ist dies meiner Meinung nach weniger darauf zurückzuführen, daß das Jod in der Natur nicht an Histidinkomplexe gebunden vorkommt, als darauf, daß die Isolierung der Jodhistidine in reinem Zustande Schwierigkeiten zu bereiten scheint. Wenigstens habe ich bisher durch direkte Jodierung von Histidin zu einem Jod- resp. Dijodhistidin nicht gelangen können, wiewohl die angestellten Versuche deutlich erkennen lassen, daß Histidin ebenso leicht und ebensoviel Jod absorbiert, wie diejenigen seiner Derivate, von denen Jodverbindungen isoliert werden konnten. Die Ursache hierfür scheint mir hauptsächlich in der Empfindlichkeit des Glykokollrestes gegenüber basischen Jodlösungen zu suchen zu sein, der leicht zu Nebenreaktionen Anlaß gibt[2]) und dadurch die Gewinnung einheitlicher Produkte erschwert. Ist aber die Aminogruppe in demselben durch geeignete Acylreste substituiert, so bereitet die Abscheidung der Jodierungsprodukte keinerlei Umstände.

I. In der vorerwähnten Mitteilung war an dem Beispiele des Trijod-imidazols gezeigt worden, daß im Imidazol- oder Glyoxalinkern alle drei Ringkohlenstoffe Jod binden können, sofern sie vorher

---

[1]) Diese Berichte **41**, 3999 [1908].

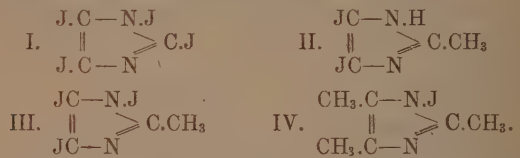
[2]) Vergl. loc. cit., siehe auch Langheld, diese Berichte **42**, 392 [1909].

substituierbaren Wasserstoff trugen. Der Nachweis, daß keines der Jodatome am Stickstoff haftet, war erbracht worden durch Darstellung eines Chlorhydrates.

Desungeachtet war es mir, bevor ich an die Jodierung der Histidine herantrat, wünschenswert, noch zuverlässigere Erkennungsmittel in der Hand zu haben, ob gegebenenfalls ein *C*- oder *N*-jodierter Körper vorliegt, und überhaupt mit *N*-jodierten Imidazolen bekannt zu werden.

Ich habe deswegen einerseits die Konstitution des Trijodimidazols durch Darstellung seiner Silberverbindung und des *N*-Äthylderivates weiter gestützt, andererseits durch weitere Einwirkung von Jod und Alkali noch das Imidwasserstoffatom in dem Trijodid durch Jod ersetzt, wobei das *N*-α,β,μ-Tetrajod-imidazol (I) entstand.

Zur Ergänzung wurden ferner dargestellt das α,β-Dijod-μ-methyl-imidazol (II) aus μ-Methyl-imidazol und dessen *N*-Jodverbindung, das *N*-α,β-Trijod-μ-methyl-imidazol (III) und endlich das kernjodfreie *N*-Jod-trimethyl-imidazol (IV).



In Verbindung mit dem früheren Material genügt dieses, um die wesentlichen Unterscheidungsmerkmale zwischen *C*- und *N*-jodierten Imidazolen aufzustellen; sie ergeben sich aus folgender Gegenüberstellung:

C-jodierte Imidazole mit freier Imidgruppe.	*N*-jodierte Imidazole.
1. Meist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in den meisten übrigen üblichen Lösungsmitteln.	Sehr schwer oder unlöslich in der Kälte in allen üblichen indifferenten Lösungsmitteln.
2. Deutlich krystallisierte Verbindungen.	Staubfeine Pulver ohne erkennbare Krystallform.
3. Geben Metall- und Säuresalze gleich dem Imidazol; infolgedessen schon in kalten verdünnten Basen löslich, ebenso in kalten Säuren selbst stärkerer Konzentration ohne Jodverlust.	Gehen keinerlei Salzbildung ein, daher unlöslich in kalten Alkalien und Säuren; beim Erwärmen löslich unter Jodabscheidung, die mit Säuren häufig auch schon in der Kälte erfolgt.
4. Schmelzen meist glatt ohne starken Jodverlust.	Die höher jodierten verpuffen, ohne zu schmelzen, unter starker Jodentwicklung und Hinterlassung schwarzer Rückstände.

Streng lassen sich natürlich diese Unterschiede nicht immer handhaben, da die Eigenschaften der Jodimidazole stark mit Anzahl der Jodatome und der Natur der schon vorhandenen Substituenten wechseln; doch ermöglichen sie meist sofort zu erkennen, welcherlei Verbindung vorliegt.

Bei dieser Gelegenheit sei übrigens betont, daß man *C*- und *N*-jodierte Verbindungen nicht sicher an der Farbe unterscheiden kann: auch die *N*-jodierten scheinen in ganz reinem Zustande weiß zu sein; sie nehmen allerdings durch stets frei werdende Spuren von Jod so leicht beim Liegen Gelbfärbung an, daß sie sich schon dadurch zu erkennen geben, während die *C*-jodierten entschieden leichter hell bleiben.

II. Der Erwähnung wert sind einige Zersetzungsweisen der Jodimidazole.

Erstens, daß das *N*-Äthyl-trijod-imidazol beim Kochen mit Natronlauge andauernd starken Geruch nach Isonitril — vermutlich Äthylcarbylamin — entwickelt. Es läßt dies darauf schließen, daß bei dem langsam stattfindenden Zerfall des Ringes das μ-Kohlenstoffatom mit dem alkylierten Stickstoff zusammen austritt. Die Bildung von Isonitrilen ist auch von Pinner[1]) beobachtet worden bei der Spaltung der Ammoniumsalze von Imidazolen und des Pilocarpins mit Alkalien; nur waren sie hier das Nebenprodukt, während bei meinem Jodkörper keine Amine nebenher sich verflüchtigen. Auch das Auftreten von Cyanwasserstoff[2]) bei der Oxydation von Histidin mit Permanganat könnte man mit der erwähnten Erscheinung in Analogie setzen.

Recht eigenartig ist zweitens die Zersetzung, die das Tetrajod-imidazol beim Erhitzen für sich erleidet. Wie man schon aus der obigen Tabelle schließen konnte, besitzt es als höher und *N*-jodierte Verbindung keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei 160° plötzlich unter Entwicklung starker Joddämpfe und Hinterlassung eines schwarzen, rußähnlichen Rückstandes. Dieser Rückstand hat sich nun bei der näheren Untersuchung seltsamerweise nicht als reiner Kohlenstoff erwiesen, sondern er enthält noch den gesamten Stickstoff und einen bestimmten Teil des Jods. Und diesen Jodrest verliert jetzt das Pulver nicht etwa bei längerem Erhitzen auf 160° allmählich auch, sondern es bedarf erst einer Temperatur von 400°, um ihn restlos zum Verschwinden zu bringen. Aber auch dann verbleibt noch der gesamte Stickstoff in dem Rückstande, der,

---

[1]) Diese Berichte **35**, 2447 [1902].

[2]) Herzog, Ztschr. f. physiol. Ch. **37**, 248 [1902].

soweit die analytische Untersuchung (deren Einzelheiten in einer späteren Mitteilung bekannt gegeben werden sollen) ergeben hat, somit ein konstantes Verhältnis von 3 C : 2 N aufweist[1]) und ebenfalls das Aussehen von Ruß besitzt. Erst bei einer der Rotglut sich nähernden Temperatur — sie ist noch nicht genauer bestimmt worden — löst sich endlich auch der Stickstoff von dem Kohlenstoff los. Ganz merkwürdig ist nun noch, daß die erwähnte bestimmte Menge Jod, die zunächst in dem schwarzen Rückstande verbleibt, ziemlich genau ein Viertel des ursprünglich vorhandenen Jods darstellt, so daß in der zuerst erhaltenen Masse ein Verhältnis der drei Atome beiläufig von 3 C : 2 N : 1 J besteht.

Man kann daher diese Zerfallerscheinungen mit annähernder Genauigkeit durch Gleichungen mit ganzen Atomzahlverhältnissen wiedergeben, nämlich folgendermaßen:

$$\text{I.} \quad \text{bei } 160^0\text{: } \underset{\text{Tetrajodimidazol}}{C_3N_2J_4} = [C_3N_2J]_m + 3\,J;$$

$$\text{II.} \quad \text{bei } 400^0\text{: } [C_3N_2J]_m = [C_3N_2]_n + {}_mJ;$$

$$\text{III.} \quad \text{über } 500^0\ (?)\ [C_3N_2]_n = {}_nC_3 + {}_nN_2.$$

Selbstredend soll ein derartiges Gleichungsbild noch keineswegs die Annahme chemischer Individuen involvieren; ob es sich um bestimmt konstituierte Verbindungen hier handelt oder nicht, darüber zu entscheiden wird vielleicht erst später möglich sein, wenn sichere Anhaltspunkte dafür gewonnen sind, daß der Zerfall in innerem Zusammenhang mit der Natur der entstehenden Produkte steht. Doch gewinnen diese Zersetzungen dadurch an Interesse, daß Klason[2]) einen außerordentlich ähnlichen Zerfall vor Jahren beschrieben hat bei einem ebenfalls nur Kohlenstoff, Stickstoff und Jod enthaltenden Ringkomplex. Er fand, daß Cyanurjodid bei 200° glatt in freies Jod und sogenanntes Paracyan sich spaltet, das ähnlich meinen Zerfallsprodukten eine schwarze rußartige Masse darstellt und bekanntlich in naher genetischer Beziehung zum Cyan steht:

$$C_3N_3J_3 = J_3 + [C_3N_3]_n\ (200^0).$$

III. Was nun die Jodierung der Histidine anbetrifft, so habe ich diese bisher bei drei Derivaten des Histidins erfolgreich vornehmen können, nämlich bei dem Benzoyl-histidin[3]), dem *p*-Nitro-

---

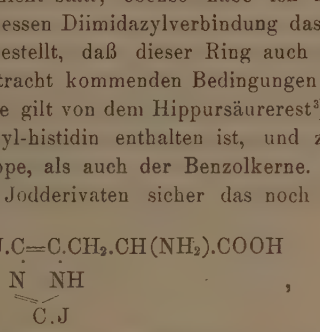
[1]) Das Erhitzen muß natürlich in einem indifferenten Gase (CO_2) stattfinden.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **34**, 159 [1886].

[3]) Fränkel, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 156; Chem. Zentralbl. **1906**, I, 1616.

benzoyl-histidin[1]) und dem *l*-Histidin-anhydrid[2]). Der Verbrauch an Jod sowohl bei diesen wie auch bei allen übrigen untersuchten Histidinen und die Analyse der erhaltenen Körper zeigt, daß der Imidazolkern im Histidin in Gegenwart jodwasserstoffbindender Substanzen sofort das mögliche Maximum an »Kernjod« aufnimmt, nämlich zwei Atome. Daß es sich in allen bisher untersuchbaren Fällen um festgebundenes, an Ringkohlenstoff haftendes Jod handelt, geht aus den im experimentellen Teile näher beschriebenen Eigenschaften der erhaltenen Produkte, die vollkommen denjenigen der sicher nur *C*-Jod enthaltenden einfachen Imidazole entsprechen, unzweideutig hervor. Übrigens wurde im Falle des Tetrajodids des *l*-Histidinanhydrids durch Darstellung der Di-silberverbindung noch der besondere Beweis dafür erbracht, daß die Imidazolimidgruppen jodfrei sind. Eine Bindung des Silbers durch den im Histidinanhydrid anzunehmenden Diacipiperazinrest findet, wie ich an anderem Orte[1]) gezeigt habe, nicht statt; ebenso habe ich nun noch an dem Alaninanhydrid, als dessen Diimidazylverbindung das Histidinanhydrid aufzufassen ist, festgestellt, daß dieser Ring auch zur Jodaufnahme unter den hier in Betracht kommenden Bedingungen vollkommen unfähig ist Das Gleiche gilt von dem Hippursäurerest[3]), wie er im Benzoyl- und Nitrobenzoyl-histidin enthalten ist, und zwar sowohl hinsichtlich der Imidgruppe, als auch der Benzolkerne.

Somit liegt den Jodderivaten sicher das noch nicht dargestellte Dijod-histidin,

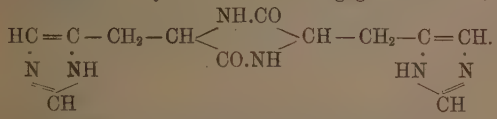


zugrunde, und es tritt dadurch das Histidin in eine weitere chemische Analogie mit Tyrosin, mit dem es, wie ich seinerzeit zeigte, allein von allen Eiweiß-aminosäuren die Fähigkeit teilt, sich mit Diazobenzolsulfosäure zu echten Farbstoffen zu verkuppeln[4]). Diese

---

[1]) H. Pauly, Ztschr. physiol. Ch. **64**, 75; Chem. Zentralbl. **1910**, I, 837.

[2]) E. Fischer und Suzuki, diese Berichte **38**, 4184 [1905]; H. Pauly, loc. cit. 1. In dem zugehörigen Zentralblattreferat ist leider die für diese Untersuchung wichtige und in der erwähnten Abhandlung nachgewiesene Formel für das Histidinanhydrid nicht wiedergegeben worden; sie ist die folgende:



[3]) Vergl. dazu Biltz, diese Berichte **43**, 1635 [1910].

[4]) Ztschr. f. physiol. Chem. **42**, 508 [1904]; vergl. Pauly und Binz, Zeitschr. f. Farben- u. Textilindustrie III.

Analogie ist bedingt durch die nahe chemische Verwandtschaft zwischen dem Phenol- und dem Imidazol-rest, die die charakteristischen Gruppen der beiden Eiweißspaltkörper sind.

IV. Es ist früher angedeutet worden[1]), daß die Imidazole sich um so leichter jodieren lassen, je basischer sie sind. So entfärbte 1 Mol. α-Methylimidazol mit einer Affinitätsgröße von 4.1×10^{-7}[2]) schon ohne Zusatz besonderer jodwasserstoffbindender Mittel fast ein ganzes Atom Jod unter Bildung eines Monojodids, während, wie aus untenstehender Tabelle sich ergibt, das Imidazol selbst mit der Affinitätsgröße 1.2×10^{-7} (Dedichen) nur etwa $^1/_7$ Atom Jod zu entfärben vermag.

Etwas Ähnliches läßt sich auch bei den Histidinen konstatieren. Während Histidinbase und *l*-Histidinanhydrid ungefähr dem Imidazol hinsichtlich der Jodabsorption gleichstehen, vermindert sich das Jodaufnahmevermögen durch den Eintritt acidifizierender Acylreste ganz bedeutend.

Da die Frage, inwieweit Histidine schon ohne besonderen Zusatz jodwasserstoffbindender Basen imstande sind, Jod fest aufzunehmen, vom Standpunkte der Frage der natürlichen Jodbindung von Interesse ist, so habe ich eine vergleichende Tabelle hierüber aufgestellt. Sie gibt annähernd die Menge Jod an, welche entfärbt wurde beim Zutropfenlassen einer $^n/_{10}$-Jodlösung zu einer Lösung von 10 Millimolgrammen des betreffenden Imidazols, resp. Histidins in 25, bezw. bei schwerer löslichen Stoffen, in 250 ccm Wasser. Als Ende der Absorption wurde willkürlich der Zeitpunkt angenommen, wo 1 ccm der Jodlösung zur Entfärbung mehr als 15 Minuten brauchte. (Er liegt, wie man nach anderen Versuchen schließen kann, dem Grenzpunkt jedenfalls nahe.)

Basen	10M.M. = g	H_2O ccm	Entfärbtes J g	In Bezug auf 1 Mol. Base in Atomen ausgedrückt	Verhalten der Basen gegen Lakmus
α-Methyl-imidazol . .	0.82	25	0.885	$^7/_{10}$	kräftig alkalisch
Imidazol	0.62	25	0.176	$^1/_7$	alkalisch
Histidinbase	1.55	25	0.132	$^1/_{10}$	alkalisch
$^1/_2$-*l*-Histidinanhydrid .	1.36	125	0.229	$^1/_5$	alkalisch
Formyl-histidin[3]) . .	1.87	25	0.002 (?)	$^1/_{700}$ (?)	sauer
p-Nitrobenzoyl-histidin	3.04	250	0.002 (?)	$^1/_{700}$ (?)	sauer

[1]) Diese Berichte **41**, 4011 [1908].

[2]) Dedichen, diese Berichte **39**, 1831 [1906].

[3]) E. Fischer und Cone, Ann. d. Chem. **363**, 116 [1908].

V. Nachdem ich so einige Erfahrungen über das Verhalten der Histidine zu Jod gesammelt hatte, glaubte ich, einen Versuch wagen zu dürfen, nun auch einen natürlichen histidinhaltigen Eiweißkörper gegen Jodlösungen zu prüfen, ohne der Gefahr mich auszusetzen, zu so völlig dunklen Resultaten zu gelangen, wie sie sicher immer bisher bei der Einwirkung von Halogenen auf Eiweiß erhalten worden sind. Vor allem schien es nicht unmöglich zu sein, daß die Jodabsorption in Einklang stände und zu bringen wäre mit den wahrscheinlich auch in dem Eiweißkörper vorhandenen jodbindenden Ringsystemen, auf deren Menge aus der quantitativen Spaltung geschlossen werden kann. Wie weit nun die Resultate des Experimentes diese Annahme bestätigen, steht natürlich zurzeit noch außer aller sicheren Entscheidungsmöglichkeit. Merkwürdig genug aber ist immerhin, daß bei den von mir vorgenommenen Jodierungen des bei der Spaltung Histidin ergebenden Sturins[1]), eines Protamins aus Störhoden, der Jodverbrauch fast ganz genau der Menge Histidin entsprochen hat, die bei der quantitativen Spaltung des Sturins erhalten worden ist. Und es darf deshalb auch wohl darauf hingewiesen werden, daß, wenn tatsächlich ein direkter Zusammenhang zwischen dem Histidingehalt des Sturins und dem Jodbindungsvermögen desselben besteht, diese Versuche zu dem gleichen Ergebnis führen, zu dem kürzlich Hirayama[2]) auf Grund der Untersuchung des Sturins gegen Säurechloride gelangt ist, nämlich daß im Sturin die Imidazolkerne des Histidins frei und an der Peptidverkettung unbeteiligt sind.

VI. Schließlich seien noch einige kurze Bemerkungen über die pharmakologische Wirkung der Jod-imidazole angefügt, die von den HHrn. Dr. Traumann und Dr. Gundermann in dem unter Leitung von Hrn. Prof. Faust stehenden hiesigen pharmakologischen Universitätsinstitut geprüft worden ist. Ich bin den genannten Herren und namentlich auch Hrn. Prof. Faust für ihre Bemühungen zu großem Danke verpflichtet.

Nach ihrer Angabe weicht das Verhalten der jodierten Imidazole im Tierkörper von dem des Imidazols selbst wesentlich ab. Während letzteres ziemlich indifferent ist, bewirkt das Trijodimidazol, sowohl intravenös als auch per os gegeben, schon in relativ kleinen Dosen eine starke Steigerung der Atmung und des Pulses, die durch Stunden hindurch andauert und nicht auf abgespaltenes Jod zurück-

---

[1]) Ich verdanke der Liebenswürdigkeit des Hrn. Geh. Rat A. Kossel in Heidelberg einige Gramme des sehr wertvollen Sturinsulfats.

[2]) Ztschr. f. physiol. Chem. **59**, 285—289; Chem. Zentralbl. **1909**, I, 1583.

zuführen ist. Bei einer Darreichung per os des Tetrajodhistidinanhydrids zeigte sich die analoge Wirkung nicht sicher, doch ist zu bemerken, daß der geringe Gehalt des im Harne wieder aufgefundenen Jods auf eine mangelhafte Resorption der Verbindung im Darme hinweist.

Experimenteller Teil.

[Die Verbindungen der Imidazolgruppe sind teilweise von Hrn. Dr. K. Gundermann (G.) mitbearbeitet.]

Allgemeines über die Jodierung.

Wie schon aus der früher erwähnten Mitteilung[1]) zu ersehen ist, erfordert die Jodierung von Körpern, die basische Ringe, wie den Indol- und den Imidazolring, enthalten, die Berücksichtigung gewisser Momente, wenn sie einen richtigen Verlauf nehmen soll.

Vor allem ist dem Umstande Rechnung zu tragen, daß das Jod sehr wahrscheinlich nicht sofort an diejenige Stelle des Moleküls wandert, an der man es in dem Endprodukte vorfindet. Vielmehr deuten mehrere Erscheinungen darauf hin, daß auch in Gegenwart von Alkalien der »Kernsubstitution« die Bildung perjodidartiger und *N*-jodierter Verbindungen voraufgeht, so das momentane Auftreten schwarzbrauner, dann gelbweißer, rasch wieder bei anwesendem Alkali verschwindender Fällungen nach Zugabe von Jod usw. Da nun die Passierung dieser Zwischenphasen sicher eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, so ist es klar, daß ein großer, örtlicher Überschuß an Jod leicht alle diese Stadien bei einem gewissen Teil in der Nähe befindlicher Moleküle auf einmal erzeugen kann, was zur Folge haben muß, daß die »Überjodierung« zu jodreiche Verbindungen entstehen und niederfallen läßt, bevor der übrige Teil der Moleküle die gewünschte Menge Jod aufgenommen hat. Das hat natürlich den Nachteil, daß sich erstens der wahre Jodverbrauch der Substanz der Kontrolle entzieht, und daß zweitens die Reaktionsprodukte weniger einheitlich und meist auch in geringerer Ausbeute erhalten werden. Es ist daher notwendig, die Jodzufuhr möglichst genau dem Jodverbrauch anzupassen. Das kann man am leichtesten erreichen durch Verwendung schwacher Lösungen; sie entfärben sich rascher und gestatten auch die schnellste Verteilung des Jods, die selbstredend durch lebhaftes Umschütteln begünstigt werden muß. Die Verdünnung richtet sich natürlich ebenfalls nach der Schnelligkeit der Jodabsorption; so darf man sie bei einem einfachen Imidazol unbedenklich gering nehmen (5-*n* bis $^{n}/_{10}$), während sich wegen der langsameren Einwirkung bei

[1]) Diese Berichte **41**, 3999 [1908].

einem Eiweißkörper wohl kaum die Wahl einer stärkeren als $^n/_{50}$-Jodlösung empfiehlt.

Weiterhin ist die Wahl und die Konzentration der hinzuzufügenden, den frei werdenden Jodwasserstoff bindenden Basen von Bedeutung, da diese anscheinend noch eine andere Rolle in der Lösung spielen, als bloß die, frei werdende Säure zu neutralisieren. So hat die Erfahrung gelehrt, daß es zweckmäßig ist, einem weniger basischen Imidazol ein starkes Alkali beizugeben, während bei einem stärker basischen schon ein schwaches genügt, wie Soda oder verdünntes Ammoniak[1]), um den Jodierungsprozeß zu vollenden.

Das Ende einer gut verlaufenen Jodierung ist fast stets mit genügender Deutlichkeit zu erkennen an bleibender Gelbfärbung oder gelben, beim Warten und weiterem Zusatze von Alkali nicht mehr verschwindenden Niederschlägen (*N*-Jodierung). Da die Schärfe, mit der diese Grenze erkennbar ist, durch zuviel oder zu konzentriertes Alkali beeinträchtigt wird, so tut man gut, nicht über die sich gerade als nötig erweisende Menge hinauszugehen. Je größer die Verdünnung ist, um so mehr freies Jod kann neben freiem Alkali bestehen, wie sich aus folgender, für die eigene Orientierung grob zusammengestellten Tabelle deutlich ergibt, deren Werte in der Weise erhalten worden sind, daß bei Zimmertemperatur Jodlösungen bestimmter Verdünnungen solange mit einer *n*-Natronlauge versetzt wurden, bis durch Ausschütteln mit Chloroform oder Benzol kein freies Jod in der Lösung mehr erkennbar war (ohne besondere Rücksicht darauf, ob nach längerem Warten Jod verschwindet).

Jodlösung	*n*-Natronlauge		Vielfaches der theor. Menge[2])
	berechnet	verbraucht	
100 ccm n-	100 ccm	126 ccm	1.3
100 » $^n/_{10}$-	10 »	57 »	5.7
1000 » $^n/_{100}$-	10 »	78 »	7.8
1000 » $^n/_{1000}$-	1 »	10 »	10
1000 » $^n/_{10000}$-	0.1 »	1.5 »	15 usw.

Von Interesse für das Bestehen freien Jods neben Alkalien sind z. B. auch folgende Notizen:

a) 10 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung bei 4° zusammengegeben mit 100 ccm 2-*n*. Sodalösung: nach 5 Minuten langem Stehen sind durch Ausschütteln mit $CHCl_3$ noch Spuren freien Jods nachweisbar.

b) 10 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung bei 4° zusammengegeben mit 20 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge: dasselbe.

[1]) Jodstickstoff bildet sich nicht bei Verwendung schwacher Lösungen.

[2]) Entsprechend der Gleichung: $2\,J + 2\,NaOH = JONa + H_2O + JNa$.

Man sieht aus diesem Vergleich den Einfluß der Qualität des Alkalis, indem 100 ccm der Doppeltnormal-Sodalösung nach oberflächlicher colorimetrischer Schätzung ungefähr ebensoviel freies Jod bestehen lassen, wie 20 ccm einer $^n/_{10}$-Natronlauge.

Schließlich spielt infolge der verschiedenartigen Stabilität der einzelnen Imidazole gegenüber alkalischen Jodlösungen die Temperatur eine Rolle. Während die Jodierung fast aller einfachen Imidazole auch bei Zimmertemperatur glatt verläuft, bedarf sie bei den Histidinderivaten durchwegs starker Kühlung (0—4°), wenn die Ausbeute an Jodderivaten hier eine zufriedenstellende sein soll.

N-Äthyl-α,β,μ-trijod-imidazol.

Lösungen von 4.46 g Trijodimidazol[1]) in 10 ccm Alkohol und von 0.56 g Ätzkali in 50 ccm Alkohol wurden mit einander vermischt und, mit 1.5 g Jodäthyl versetzt, 24 Stunden sich selbst überlassen; zum Schlusse wurde eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Beim Versetzen mit Wasser, dem einige Tropfen schweflige Säure beigegeben waren, schied sich das Reaktionsprodukt aus. Es wurde aus Alkohol umgelöst. Farblose Krystalle vom Schmp. 141—142°. Unlöslich in Wasser und Alkali; entwickelt, mit letzterem gekocht, Carbylamingeruch.

0.4179 g Sbst.: 21.5 ccm N (21°, 734 mm).

$C_5H_5N_2J_3$ (474). Ber. N 5.90. Gef. N 5.86.

α,β,μ-Trijod-imidazol-silber.

Erhalten durch Zusammengeben einer Lösung von 0.5 g Trijodid in 50 ccm mit einigen Tropfen konzentrierten Ammoniaks versetztem Wasser mit einer Lösung von 1 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser. Das Silbersalz fällt zuerst kolloidal, wird aber beim Aufkochen — wobei keine Spur von Jodsilber sich bildet — flockig und filtrierbar. Der bei 105° getrocknete, ziemlich lichtbeständige Niederschlag explodiert beim Erhitzen schwach unter Ausstoßung von Joddämpfen und Zerstäuben schwarzer Flocken. Infolgedessen fiel bei der Analyse durch Verglühen der Silbergehalt etwas zu niedrig aus. Schwer oder nicht löslich in Ammoniak.

0.2447 g Sbst.: 0.1005 g AgJ.

$C_3N_2J_3Ag$. Ber. Ag 19.53. Gef. Ag 18.89.

N-α,β,μ-Tetrajod-imidazol (G.)

fällt aus, wenn man eine Lösung von Trijodid in einer ein Mol.-Gew. Natron enthaltenden Lauge mit der einem Mol.-Gew. Jod entsprechenden Menge einer *n*-Jodlösung tropfenweise versetzt, oder wenn man ein Mol.-Gew. Imidazol in 30 Tln. Wasser, das vier Mol.-Gew. Natron enthält, auf-

---

[1]) l. c.

löst und mit soviel einer n-Jodlösung jodiert, als 8 At.-Gew. Jod entspricht. Weiß- bis gelbgraues, geruchloses Pulver; in der Kälte unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln; ebenso in kalter Natronlauge. Mit heißen Alkalien und heißen Säuren gekocht, zersetzt es sich unter Jodverlust. Bei 160° zersetzt es sich unter Ausstoßung von Joddämpfen und Hinterlassung einer rußartigen Masse. Ausbeute nahezu quantitativ. Bei der Elementaranalyse wurden die früher angegebenen Vorsichtsmaßregeln angewandt[1]).

0.1005 g Sbst.: 0.1464 g AgJ. — 0.6191 g Sbst.: 0.148 g CO_2, 0.0126 g H_2O. — 0.4057 g Sbst.: 18 ccm N (19°, 741 mm).

$C_3N_2J_4$ (572). Ber. C 6.29, H 0.00, N 4.89, J 88.82.
Gef. » 6.52, » 0.23, » 5.05, » 88.70.

α,β-Dijod-μ-methyl-imidazol (G.).

5 g μ-Methylimidazol[2]) vom Schmp. 136° wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit einer n-Jodlösung durch tropfenweise Zugabe unter gutem Umschütteln jodiert. Nach Zusatz von $^1/_3$ des berechneten Jods blieb die Farbe bestehen, worauf 3 Mol.-Gew. Natriumcarbonat zugegeben wurden, was die allmähliche Beendigung der Jodierung ermöglichte. Beim Versetzen mit schwefliger Säure und Ansäuern fiel die neue Verbindung in einer Menge von 19.5 g, entsprechend 96.5 % der Theorie aus. Der Körper krystallisiert aus viel kochendem Wasser in zentimeterlangen, dünnen, stark glänzenden Prismen vom Schmp. 199°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwerer in Äther, Chloroform. Er löst sich in Säuren und Alkalien unter Salzbildung. Mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt er erst beim starken Erhitzen Joddämpfe.

0.1340 g Sbst.: 0.1888 g AgJ. — 0.1284 g Sbst.: 0.1805 g AgJ. — 0.2641 g Sbst.: 19.4 ccm N (19°, 740 mm).

$C_4H_4N_2J_2$ (334). Ber. J 76.04, N 8.35.
Gef. » 76.11, 76.01, » 8.36.

N-α,β-Trijod-μ-methyl-imidazol (G.)

entsteht aus dem vorigen Körper durch weitere Jodierung mit 1 Mol.-Gew. Natron und einem Mol.-Gew. Jod in Form einer n-Lösung.

Graugelbes, unlösliches Pulver, das sich, wie das Tetrajodimidazol, bei 160° unter Entwicklung von Joddampf und Bildung schwarzer Massen zersetzt. Zeigt auch im übrigen ähnliche Eigenschaften.

0.1355 g Sbst.: 0.2080 g AgJ. — 0.2785 g Sbst.: 15.2 ccm N (19°, 747 mm).

---

[1]) l. c.

[2]) Maquenne, Ann. chim. phys. [6] **23**, 534.

$C_4H_3N_2J_3$ (460). Ber. J 82.8, N 6.09.
Gef. » 82.9, » 6.26.

N-Jod-α,β,μ-trimethyl-imidazol.

Eine Lösung von 2.2 g Trimethylimidazol[1]) in 25 ccm Wasser wurde mit einer 1 g Natron enthaltenden Lösung vermischt und dann tropfenweise mit einer Auflösung von 2.54 g Jod in 100 ccm Jodkaliumlösung versetzt. Das *N*-jodierte Produkt fällt sofort in Gestalt eines cremefarbigen, staubfeinen Pulvers nieder, das abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Es ist unlöslich in allen Lösungsmitteln und leicht zersetzlich. Beim Kochen mit Alkohol und Aceton verliert es Jod, in letzterem Falle tritt spurenweise der stechende Geruch nach Jodaceton auf. Beim Stehen mit kaltem Eisessig geht es im Laufe einer Viertelstunde unter Jodabscheidung rasch in Lösung, zufolge einer Titration 90 % seines Jods als solches abgebend. Ähnlich rasch zersetzt es sich beim Übergießen mit verdünnten Mineralsäuren. Durch schweflige Säure wird es in ein schwarzes Harz verwandelt. Es schmilzt bei 134° unter Zersetzung und Schwarzfärbung. Infolge des Umstandes, daß der Körper andauernd Spuren von Jod verliert, wurde bei der Analyse der vakuumtrocknen Substanz etwas zu wenig Jod gefunden.

0.3024 g Sbst.: 0.2976 g AgJ. — 0.2432 g Sbst.: 24.5 ccm N (19°, 754.5 mm).

$C_6H_9N_2J$ (236). Ber. J 53.80, N 11.59.
Gef. » 53.20, » 11.43.

Benzoyl-dijod-histidin.

Das als Ausgangskörper dienende Benzoylhistidin ist von Fränkel[2]) zuerst dargestellt worden. Rascher und reiner, wie Fränkel angibt — der Schmelzpunkt liegt nicht bei 230°, sondern bei 249° — erhielt ich die Verbindung auf folgende Weise:

Eine Lösung von 10 g Histidinchlorhydrat in 25 ccm Wasser wurde bei 0° durch gleichzeitiges langsames Eintropfenlassen von 15 g Benzoylchlorid, verdünnt mit 70 ccm Benzol, und von 60 ccm einer 15-prozentigen Natronlauge unter lebhaftem Turbinieren benzoyliert. Dann wurde durch Hinzufügen von rauchender Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion und gleichzeitiges Schütteln mit etwas Petroläther die anfangs harzig ausfallende Benzoesäure krystallinisch zur Abscheidung gebracht. Das Filtrat davon wurde mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure wieder ausgesäuert und auf dem Wasserbade auf ein Volumen von ca. 50 ccm eingeengt bis zur beginnenden Krystallisation von Kochsalz.

---

[1]) v. Pechmann, diese Berichte **21**, 1415 [1888].
[2]) Ztschr. f. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 156 [1906].

Nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich beim Reiben plötzlich der Benzoylkörper als dicker Brei aus; die Mutterlauge liefert, in der gleichen Weise weiter behandelt, nur noch geringe Mengen. Dann wurde der abgesaugte Niederschlag mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen, getrocknet und im »Soxhlet« stundenlang mit Ligroin extrahiert zur Entfernung der Benzoesäure. Das Benzoyl-histidin ist jetzt plötzlich schwer löslich in Wasser geworden und bedarf zum Umlösen mindestens der 20-fachen Menge siedenden Wassers. Nach der ersten Krystallisation wurde nochmals mit Ligroin extrahiert und zum zweiten Male aus Wasser krystallisiert. Nach der dritten Krystallisation bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 249° (N.-Th.) unter Zersetzung. Ausbeute: 9—10 g.

Zur Jodierung wurden 1.04 g (40 M. M.) reines Benzoyl-histidin in 160 ccm auf 0° abgekühlter $^n/_{10}$-Natronlauge gelöst und durch tropfenweise, langsame Zugabe einer $^n/_{10}$-Jodlösung unter Beibehaltung der niedrigen Temperatur jodiert. Jeder Tropfen wird sofort entfärbt. Als schließlich die durch Zugabe je eines weiteren ccm der Jodlösung entstehende Jodfarbe länger als 15 Minuten bestehen blieb, wurde der Jodierungsprozeß als beendet betrachtet. Es waren verbraucht worden 145 ccm, während sich 148 ccm für 160 M. M. von der annähernd $^n/_{10}$-Lösung berechnen. Darauf wurde wäßrige, schweflige Säure tropfenweise hinzugegeben bis zur sauren Reaktion, was die Ausscheidung des Jodkörpers zur Folge hatte. Ausbeute 0.7 g. Benzoyl-dijodhistidin bildet, abgesaugt und getrocknet, ein weißes, leichtes, kreidiges Pulver, das spielend leicht sich in Alkohol, Aceton und Eisessig löst; es ist in den übrigen üblichen indifferenten Lösungsmitteln dagegen sehr schwer löslich. Ein Umkrystallisieren des Körpers erwies sich wegen seiner ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse als untunlich, namentlich weil er in Berührung mit organischen Lösungsmitteln stets in erstarrenden Öltropfen zur Abscheidung kommt, die keineswegs das frisch gefällte Produkt an gutem Aussehen übertreffen. Zur Analyse wurde deshalb die Rohsubstanz verwandt, nachdem sie zwei Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet worden war.

Sie verliert dann im Vakuum bei 105° noch ein halbes Molekül Wasser.

0.3922 g Sbst. verloren 0.0075 g H_2O.

$C_{13}H_{11}N_3O_3J_2 + {}^1/_2 H_2O$. Ber. H_2O 1.73. Gef. H_2O 1.91.

Wasserfreie Substanz gab folgende Werte (sie war infolge des Trocknens etwas gelblich geworden):

0.1835 g Sbst.: 0.2034 g CO_2, 0.0358 g H_2O. — 0.1379 g Sbst.: 9.5 ccm N (19°, 744.5 mm). — 0.1907 g Sbst.: 0.1738 g AgJ.

$C_{13}H_{11}N_3O_3J_2$ (511). Ber. C 30.52, H 2.17, N 8.24, J 49.68.
Gef. » 30.23, » 2.16, » 7.89, » 49.26.

Man sieht, daß die Analysenwerte für ein Rohprodukt recht gute Übereinstimmung mit der Theorie zeigen. Benzoyl-dijodhistidin schmilzt wasserhaltig etwas über 100°, wasserfrei im evakuierten Schmelzröhrchen bei 161—164° (N.-Th.) unter geringer Jodabspaltung und Dunkelfärbung. Es löst sich ebenso in Basen, wie selbst in konzentrierten Mineralsäuren, wie Salzsäure, konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in der Kälte ohne Jodverlust auf, beim Übergießen mit etwas rauchender Salzsäure scheidet es alsbald beim Reiben sein Chlorhydrat als mikrokrystallinischen Niederschlag aus. Mit konzentrierter Salzsäure auf 120° erhitzt, spaltet es langsam neben Jod reine Benzoesäure ab; es ist also kein Jod in den Benzolkern getreten.

p-Nitrobenzoyl-dijodhistidin.

Auch die Jodierung des kürzlich von mir[1]) beschriebenen *p*-Nitrobenzoyl-histidins verläuft am besten in Gegenwart von $^n/_{10}$-Natronlauge. Es wurde analog verfahren, wie bei der Jodierung des Benzoyl-histidins. Der Jodverbrauch kam auch hier nahe dem theoretischen. Die Ausbeute ist bei diesem Körper regelmäßig besser, sie belief sich stets auf 90 % der Theorie. Das Jodierungsprodukt zeigt aber die gleichen unbequemen Löslichkeitsverhältnisse, wie das Benzoyl-dijodhistidin und mußte deshalb ebenfalls roh analysiert werden, nachdem es bei 105° bis zur Konstanz getrocknet worden war. Obwohl nun hier nicht ganz so gute Analysenwerte erhalten wurden, wie bei dem vorigen Körper — was vielleicht auf geringe Mengen noch anwesender, schwer entfernbarer *p*-Nitrobenzoesäure im Ausgangskörper zurückzuführen ist, von der schon Spuren bei der starken prozentischen Verschiebung durch den Eintritt des Jods sich in der Analyse sehr bemerkbar machen müssen —, so kann doch über die Natur des Körpers und namentlich darüber, daß auch hier eine Aufnahme von zwei Atomen Jod stattgefunden hat, kein Zweifel obwalten.

0.3141 g Sbst.: 0.3369 g CO_2, 0.0569 g H_2O. — 0.0861 g Sbst.: 7.7 ccm N (17°, 738 mm). — 0.1375 g Sbst.: 0.1128 g AgJ. — 0.1936 g Sbst.: 0.1561 g AgJ.

$C_{13}H_{10}O_5N_4J_2$ (556). Ber. C 28.1, H 1.8, N 10.1, J 45.6.
Gef. » 29.2, » 2.0, » 10.4, » 44.4, 43.7.

Die beim Trocknen etwas gelblich gewordene Verbindung schmolz im evakuierten Röhrchen bei 172° unter Zersetzung und Dunkelfärbung. Sie zeigt im übrigen die gleichen Eigenschaften, wie das Benzoylprodukt, gibt gleich diesem mit sodaalkalischer Diazobenzol-

---

[1]) Ztschr. f. physiol. Chem. **64**, 75 [1910].

sulfosäure orangerote Färbung (die Jodimidazole färben sich meist nicht kirschrot mit diesem Reagens, wie die jodfreien Imidazole, sondern orange bis orangerot) und fällt mit ammoniakalischem Silber als Silbersalz. Sein Jod haftet ebenfalls mit großer Festigkeit; mit rauchender Salzsäure spaltet sich bei 120° reine *p*-Nitrobenzoesäure vom Schmp. 238° ab.

Tetrajod-histidinanhydrid.

Das basisch reagierende *l*-Histidinanhydrid assimiliert, wie wir bereits oben sahen, deutlich leichter Jod, als die sauren Acylhistidine; man kann sich deshalb zur Jodwasserstoffbindung eines schwächeren Alkalis bedienen. Aus der Reihe der zahlreichen Jodierungsversuche sei der folgende, der einen glatten Verlauf ermöglicht und zugleich ein Bild über den Gang einer solchen Jodierung gibt, herausgegriffen:

0.319 g (10 M. M.) *l*-Histidinanhydrid, $C_{12}H_{14}O_2N_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$, wurden in 50 ccm Wasser von 40° gelöst; die von eventuell noch anwesendem, ungelöst bleibendem *d,l*-Anhydrid durch Filtration getrennte Lösung versetzte man mit 100 ccm einer 2-*n*. Sodalösung und kühlte auf 0° ab. Darauf wurden tropfenweise zunächst 50 ccm einer $^n/_{10}$-Jodlösung (F.: 1.117) hinzugesetzt in dem Tempo, daß jeder einfallende Tropfen Zeit hatte, völlig unter Entfärbung zu verschwinden, und die Lösung stets wieder wasserklar wurde. Es wird auf diese Weise pro Sekunde durchschnittlich ein Tropfen gebraucht. Von da ab geht die Entfärbung langsamer, wie folgende, einer Reihe paralleler und gleichartiger Versuche mit obigem Ansatz entnommene Tabelle erkennen läßt, und nähert sich rasch dem Ende.

Die Jodfarbe je eines ccm der Jodlösung verschwindet beim	I.	II.	III.	IV.
	nach ca.			
52. ccm	5″	5″	5″	10″
62. »	45″	1′	—	3′30″
65. »	1′	2′	45″	10′
68. »	3′	12′	1′45″	1h 30′
70. »	10′	1h	10′	—
72. »	1h	—	1h	—
Verbrauchte Menge Jod in g	1.021	0.993	1.021	0.965

Theorie für 8 Atomgewichte: 1.016 g J.

Die Abscheidung des entstandenen Tetrajodids erfordert die Kenntnis seiner besonderen Eigentümlichkeiten. Die Verbindung ist nämlich noch schwache Base und dabei so empfindlich amphoter, daß sie nicht nur von sehr verdünnten und schwachen Säuren, sondern

auch schon von relativ schwachen und verdünnten Basen in Lösung gebracht bezw. gehalten wird. Man darf deshalb zum Zwecke der Ausscheidung des Jodids nach stattgefundener Jodierung nur bis zu einem gewissen, schwer definierbaren und sich aus der Beobachtung ergebenden Punkte mit Säuren neutralisieren, da unbedingt zum Schlusse noch eine gewisse Alkalinität bestehen muß, soll nicht die gesamte schon erhaltene Fällung wieder verschwinden. Von der Genauigkeit, mit der man empirisch diesen Punkt trifft, hängt natürlich die Ausbeute ab; sie schwankt infolgedessen zwischen 50 und 90 % der Theorie. Zur Neutralisation habe ich mich gewöhnlich verdünnter schwefliger Säure bedient und hörte mit dem Zusatz auf, wenn sich in der entstandenen Fällung bei noch blauer Lakmusreaktion die ersten Kohlensäurebläschen zeigten. Das Jodid scheidet sich zuerst kolloidal ab, dann wird es flockig und gut filtrierbar. Die Verbindung zeigt die Eigentümlichkeit einiger Peptide, in frisch abgeschiedenem Zustand leicht löslich in Alkohol zu sein und sich alsbald nach erfolgter Lösung in schwer löslicher, fein krystallinischer Form wieder abzuscheiden[1]). Man kann die Substanz infolgedessen einmal aus Alkohol umkrystallisieren. Nachher ist sie für weitere Umlösung zu schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln geworden. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als aus feinen, fast rechtwinkligen Platten zusammengesetzte Krystalldrusen; sie schmelzen im evakuierten Röhrchen unter voraufgehender Entwicklung von Joddämpfen bei 240° (unkorr.) zu einer schwarzen Flüssigkeit. Zur Analyse wurde das Tetrajodid bei 103° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.2375 g Sbst.: 0.1602 g CO_2, 0.0309 g H_2O. — 0.1191 g Sbst : 10.9 ccm N (18°, 743 mm). — 0.2227 g Sbst.: 0.2680 g AgJ.

$C_{12}H_{10}O_2N_6J_4$ (778.2). Ber. C 18.50, H 1.28, N 10.70, J 65.26.
Gef. » 18.40, » 1.44, » 10.50, » 65.05.

Tetrajodhistidinanhydrid reagiert mit Diazobenzolsulfosäure; es löst sich in kalten, konzentrierten, stärksten Mineralsäuren ohne Jodabgabe auf. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, gibt der Körper erst gegen 150° Joddämpfe ab.

Tetrajod-histidinanhydrid-disilber fällt aus beim Eingießen einer Lösung von 0.5 g Tetrajodid in 20 ccm ammoniakalischem Wasser in eine Lösung von 1 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser. Die Verbindung scheidet sich zuerst colloidal ab, wird aber durch kurzes Aufkochen der Lösung flockig und filtrierbar. Dabei wird ebensowenig wie bei der gleichen Behandlung (s. o.) des Trijodimidazol-silbers, mit dem die Silberverbindung die

[1]) Vergl. E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine. Berlin 1906. S. 41.

größte Ähnlichkeit besitzt, Jodsilber gebildet. Beim Erhitzen verpufft das Salz unter Entwicklung von Joddämpfen und schwarzen Flocken. Zur Analyse gelangte ein bei 105° getrocknetes Präparat.

0.2549 g Sbst.: 0.1184 g AgJ.

$C_{12}H_8O_2N_6J_4Ag_2$ (992). Ber. Ag 21.76. Gef. Ag 21.35.

Dijod-histidinanhydrid.

Reduzierenden Mitteln gegenüber scheint das Jod im Tetrajodhistidinanhydrid eine geringere Haftfestigkeit zu besitzen als gegenüber Alkalien und Säuren. So kann man mit Leichtigkeit durch Sulfite die Hälfte des Jods dem Tetrajodid entziehen. Ob dabei ein unsymmetrisches oder, was wahrscheinlicher ist, ein symmetrisches Dijodid gebildet wird, ist noch nicht entschieden.

Das Dijodid kann man leicht erhalten, wenn man, wie oben beschrieben, nach völliger Jodierung des Histidinanhydrids und Ausfällung mit schwefliger Säure die ausgeschiedenen Flocken des Tetrajodprodukts nicht abfiltriert, sondern mit der an Sulfiten reichen Mutterlauge auf dem Wasserbad auf 55—60° erwärmt. Es gehen alsdann die Flocken in Lösung — etwa ungelöste geringe Restspuren auf Zusatz von ein paar Tropfen Ammoniak — und kommen beim Erkalten und auf Zugabe von verdünnter Essigsäure bis zur beginnenden Kohlensäureentwicklung bei blauer Lakmusreaktion nicht sofort wieder zum Vorschein, sondern erst nach 24 Stunden. Dann erhält man aber einen mikrokrystallinischen, im Aussehen an Bariumsulfat erinnernden Niederschlag, der bei starker, mikroskopischer Vergrößerung aus aneinander gereihten muschel- oder linsenförmigen Krystallgebilden besteht. Die Substanz gleicht in ihren Eigenschaften sehr der krystallinischen Form des Tetrajodids, enthält aber, wie gesagt, nur halb so viel Jod wie dieses. Ausbeute gut.

0.2090 g Sbst.: 0.2108 g CO_2, 0.0446 g H_2O. — 0.1528 g Sbst.: 20.6 ccm N (23°, 754 mm). — 0.1784 g Sbst.: 0.1593 g AgJ.

$C_{12}H_{12}O_2N_6J_2$ (526.3). Ber. C 27.38, H 2.28, N 15.96, J 48.27.
Gef. » 27.51, » 2.39, » 15.43, » 48.27.

Das Dijodid schmilzt im evakuierten Röhrchen bei etwa 245° unter Zersetzung und Dunkelfärbung, gibt Silberverbindung, Diazoreaktion und ist leicht löslich in schwachen Säuren und Basen usw., in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich, bezw. schwerlöslich.

Bemerkt sei noch, daß man es nur dann glatt erhält, wenn die Fällung des zuerst entstehenden Tetrajodids aus der sodaalkalischen Lösung ausschließlich durch schweflige Säure bewirkt worden ist, so daß die Lauge genügend Sulfite enthält; nicht dagegen, wenn man nur so viel schweflige Säure nimmt, als gerade zur Entfärbung des

überschüssigen Jods hinreicht, wobei dann das Tetrajodid noch nicht ausfällt, und nachher zur eigentlichen Fällung eine andere Säure, z. B. Essigsäure verwendet.

Verhalten von Alaninanhydrid gegen alkalisches Jod.

0.35 g (25 M. M.) Alaninanhydrid wurden in 15 ccm Wasser gelöst und bei einer Temperatur von 15° 2 Stunden lang der Einwirkung von einem Gemisch von je 25 ccm einer $^{n}/_{10}$-Jodlösung und einer $^{n}/_{10}$-Natronlauge überlassen. Dann wurde mit verdünnter Phosphorsäure schwach angesäuert und das wieder frei gewordene Jod zurücktitriert. Verbraucht 22.2 ccm $^{n}/_{10}$-Thiosulfatlösung, während ein Blindversuch des gleichen Jod-alkali-gemisches 22.8 ccm verlangte.

Ähnliche negative Resultate ergaben weitere Versuche unter variierten Bedingungen, deren Aufführung hier im Interesse der Kürze unterbleiben muß. Der geringe Jodverbrauch im Falle des Alaninanhydrids ist sicher einer Oxydationswirkung zuzuschreiben, da deutlich Jodoformgeruch auftrat.

Jodierung von Sturin.

Bei der Leichtigkeit, mit der Eiweißlösungen durch Halogene gefällt werden, war es notwendig, wie bereits einleitend auseinander gesetzt worden ist, mit sehr schwachen Jodlösungen zu operieren, um eine »Überjodierung« zu vermeiden und die sofort erfolgende Entfärbung des Jods genau verfolgen zu können. Es wurde folgendermaßen verfahren:

Je 0.500 g exsiccatortrocknes Sturinsulfat wurden in 150 ccm kalten Wassers gelöst und bei 0° nach Zusatz von 5-prozentigem wäßrigem Ammoniak bis zur ausgesprochen alkalischen Reaktion mittels einer $^{n}/_{50}$-Jodlösung (F.: 1.025) jodiert. Es wurde darauf geachtet, daß keine gelben Fällungen sich bildeten, sondern durch sehr vorsichtiges, tropfenweises Hinzugeben der Lösung und lebhaftes Umschütteln jedem Tropfen Zeit gelassen, unter völliger Entfärbung zu verschwinden. Von Zeit zu Zeit wurden einige Tropfen des verdünnten Ammoniaks nachgegeben. Nach einer gewissen Dauer zeigte sich nun trotz Wartens und größeren Ammoniakzusatzes plötzlich eine geringe Menge eines bleibenden, dunkelgelben Niederschlags, der das Ende der Jodabsorption bedeutet, nachdem schon die letzten Tropfen vorher nur nach längerem Warten zur Entfärbung gelangt waren. Dieser Grenzpunkt ist ebenso scharf, wie bei irgend einem der vorher beschriebenen Jodierungsprozesse und ist sicher auch die Grenze, weil auf erneuten Jodzusatz die gelbe Abscheidung sich stetig weiter vermehrt. Auch wurde dieses Stadium bei mehreren Ver-

suchen immer nach Verbrauch der fast gleichen Mengen Jodlösung erreicht, deren Durchschnitt 58.5 ccm betragen hat, während die einzelnen Versuche unter einander um nicht mehr als 1.5 ccm differierten. Dies entspricht nun einer Quantität von 0.152 g Jod.

Nach Kossel[1]) enthält das Sturinsulfat 22.69 % Schwefelsäure, und das Sturin gibt bei der Hydrolyse 12.9 % Histidin, so daß dem Sturinsulfat 9.97 % Histidin entspricht. Rechnet man nun auf Grund der früheren Versuche für dieses im Sturin enthaltene Histidin einen Jodverbrauch von 4 Atomen pro Molekül, so würde das angewandte Sturinsulfat

$$\frac{0.5 \times 9.97 \times 4 \times 126.97}{100 \times 173} = 0.146 \text{ g Jod}$$

verlangen, wenn wir für Histidinbase ($C_6H_9N_3O_2 + H_2O$) den Wert 173 als Molekulargewicht einsetzen.

Die Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Jod beträgt also nicht mehr als 0.006 g oder rund 4 %.

Das jodierte Protamin befindet sich nach beendeter Jodierung größtenteils in der alkalisch reagierenden Lösung, nur ein geringer Anteil hat sich in harzigen Flocken an der Wand des Gefäßes abgesetzt. Durch Ansäuern kann der basische Jodkörper nicht ausgefällt werden, dagegen war es möglich, nach Entfärbung des überschüssigen Jods durch einige Tropfen wäßriger, schwefliger Säure mit Pikrinsäurelösung ein sehr schwer lösliches, feinflockiges, leicht absaugbares Pikrat aus dem wasserklaren Filtrat zu fällen, das durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser von Pikrinsäure und Jodsalzen vollkommen befreit, Jod in besonders fester Bindung — erst beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure zeigten sich Joddämpfe — enthielt. Eine quantitative Bestimmung des Jods in dem bis zur Gewichtskonstanz bei 105° im Vakuum getrockneten Pikrat ergab:

0.1780 g Sbst.: 0.0245 g AgJ.

Gef. J 7.44.

Ich werde die Jodierung des Sturins noch eingehender untersuchen.

---

[1]) Ztschr. f. physiol. Chem. **25**, 165 [1898].

357. M. Rohmer: Beschleunigung der Reduktion von pentavalentem Arsen durch Bromwasserstoff. Berichtigung.

(Eingegangen am 29. Juni 1910.)

P. Jannasch und T. Seidel haben kürzlich in diesen Berichten **43**, 1218 [1910] ein Verfahren zur quantitativen Verflüchtigung des Arsens mitgeteilt, wobei die Reduktion von pentavalentem Arsen zu Arsentrichlorid durch Kaliumbromid oder Bromwasserstoffsäure beschleunigt werden muß. Hierzu erlaube ich mir die Bemerkung, daß jene Wirkung des Bromwasserstoffs bezw. Kaliumbromids bereits seit 9 Jahren bekannt und zuerst in diesen Berichten **34**, 34 [1901] und zwar ebenfalls als wesentlich für eine analytische Scheidungsmethode des Arsens beschrieben wurde. Inzwischen ist Bromwasserstoff mehrfach in der wissenschaftlichen Literatur und in Patentschriften als Reduktionskatalysator empfohlen worden.

Gersthofen bei Augsburg, Juni 1910.

---

358. Heinrich Biltz: Berichtigung über *p,p*-Dibrombenzhydrol.

(Eingegangen am 1. Juli 1910.)

In meiner Arbeit über Dibrombenzil habe ich einen bei der thermischen Zersetzung von Dibrombenzilsäure erhaltenen Stoff vom Schmp. 174—175° als Dibrombenzhydrol[1]) beschrieben. Dabei übersah ich, daß Dibrombenzhydrol von Goldthwaite[2]) auf anderem Wege dargestellt und eingehend untersucht ist. Beide Präparate sind verschieden. Goldthwaite hat wirklich Dibrombenzhydrol in Händen gehabt, während mein Präparat sich als *p,p*-Dibrom-benzophenon herausgestellt hat. Die prozentische Zusammensetzung beider Stoffe ist ähnlich:

$(BrC_6H_4)_2CO$.	Ber.	C 45.9,	H 2.4,	Br 47.0.
$(BrC_6H_4)_2CH.OH$.	»	» 45.6,	» 2.9,	» 46.8.
	Gef.	» 45.6, 45.6,	» 2.5, 2.6,	» 46.9.

Die gefundenen Wasserstoffwerte stimmen besser auf Dibrombenzophenon: der Mischschmelzpunkt mit Dibrombenzophenon zeigte keine Spur von Depression; in konzentrierter Schwefelsäure löste sich unser Präparat ohne Färbung. Die von mir beschriebene Reaktion ist also komplizierter, als ich ursprünglich angenommen hatte; sie entspricht völlig der Spaltung von Benzilsäure, bei der Nef[3]) bei 180—200° als Produkte Wasser, Kohlendioxyd, Benzophenon und Diphenylessigsäure nachgewiesen hat. In beiden Fällen bilden sich rote amorphe Stoffe als Produkte einer weitergehenden Zersetzung.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

---

[1]) H. Biltz, diese Berichte **43**, 1819 [1910].

[2]) N. E. Goldthwaite, Amer. Chem. Journ. **30**, 447 [1903].

[3]) J. U. Nef, Ann. d. Chem. **298**, 242 [1897].

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorfer Straße 26.

Sitzung vom 25. Juli 1910.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vizepräsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende teilt mit, daß der Vorstand beschlossen hat, in Rücksicht auf die Jubiläumsfeier der Universität Berlin, welche am Abend des 10. Oktober ihren Anfang nimmt, die Gesellschaftssitzung vom 10. Oktober d. J. ausfallen zu lassen.

Sodann legt er ein Schreiben vor, welches von dem Organisations-Komitee des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie aus New York eingegangen ist. In diesem Schreiben wird angefragt, welche Jahreszeit und welche Stadt für den Kongreß denjenigen Mitgliedern unserer Gesellschaft, welche den Kongreß besuchen wollen, am geeignetsten erscheint. Der Vorsitzende macht darauf aufmerksam, daß die Kongresse in der Regel während der Pfingstzeit abgehalten wurden, und daß den deutschen Besuchern wohl jedenfalls New York als Ort des Kongresses am bequemsten gelegen sein würde. Aus der Versammlung wird betont, daß die Pfingstzeit für den Besuch eines amerikanischen Kongresses durch Deutsche wenig günstig wäre; sollte sich die Abhaltung des Kongresses in den Monaten August oder September wegen klimatischer Verhältnisse nicht empfehlen, so dürfte ein Termin um Ostern am passendsten erscheinen.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Müller, Dr. A., Fürstenwalde; Thieß, Dr. K., Höchst a. M.;
Ham, Dr. W., Zürich; Borinski, Dr., Nowawes.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Robertson, Dr. H. C., Spactanburg, South Carolina, U. S. A. (durch E. E. Reid und J. C. Olsen);

Diefenbach, Apotheker Adolf, Bergstr., Bensheim (durch M. Dittrich und R. Meyer);

Hauck, Dipl.-Ing., Ludwig, Chemisches Institut, Routala, Dr. Oskar, Kornblumenstr. 6, } Karlsruhe (durch C. Engler und H. Staudinger).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp; herausgegeben von J. Troeger und E. Baur. Für 1905—1908. Heft 10. Braunschweig 1910.
773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, begründet von F. B. Ahrens, herausgegeben von W. Herz. Bd. XV, Heft 8/12., P. Walden: Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge. Stuttgart 1910.
844. Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 3. Auflage. Lieferung 3. Hamburg und Leipzig 1910.
849. Medicus, L., Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse. 14. und 15. Auflage. Tübingen 1910.
994. Scheffler, W., Einrichtung von Fabriklaboratorien. Hannover 1910.
1969. Heiduschka, A. und Pfizenmaier, K., Beiträge zur Chemie und Analyse der Fette. München 1910.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus. Der Schriftführer: A. Bannow.

Mitteilungen.

359. A. C. Vournasos: Synthese des Arsenwasserstoffs aus seinen Elementen.

(Eingegangen am 30. Mai 1910.)

Die Synthese des Arsenwasserstoffes aus seinen Elementen konnte bisher auf den Wegen, die man sonst für die Synthese der Wasserstoffverbindungen der Metalloide anwendet, noch nicht durchgeführt werden.

Unter Benutzung einer speziellen Reaktion, die ich bereits früher[1]) zur Darstellung des gasförmigen Phosphorwasserstoffes, ausgehend von seinen Bestandteilen, angewandt hatte, ist es mir nun gelungen, auch

[1]) Vournasos, Compt. rend. **150**, 465 [1910].

den Arsenwasserstoff aus seinen Elementen zum ersten Male darzustellen.

Ich habe nämlich beobachtet, daß der Wasserstoff, wenn er auf trocknem Wege entsteht, in statu nascendi in hohem Grade das Vermögen besitzt, sich mit einigen Metalloiden, die anwesend sind, zu verbinden, und zwar mit um so größerer Leichtigkeit, je stabiler das betreffende Hydroderivat bei der Versuchstemperatur ist. Für diesen Zweck, zur Darstellung von Wasserstoff in statu nascendi auf trocknem Wege, habe ich Salze der Ameisensäure mit einwertigen Metallen benutzt, die beim Erhitzen Wasserstoff abgeben.

Es eignen sich hierzu das Kaliumformiat und noch besser das Natriumformiat; denn das erstere ist leicht zerfließlich, ein Umstand, der natürlich schädlich für die Reaktion ist; auch das Natriumsalz muß im Zustande größter Trockenheit verwandt werden. Um diesen zu erreichen, habe ich die durch Sättigen von Ameisensäure mit wasserfreier Soda erhaltenen monoklinen Krystalle zuerst längere Zeit bei 120° getrocknet und dann die Temperatur bis auf 210° gesteigert und eine Viertelstunde auf dieser Höhe gehalten. Das Salz schmilzt hierbei. Nach dem Erkalten erhält man eine krystallinische Masse, die als vollkommen wasserfrei angesehen werden kann. Wenn man diese Masse auf über 210° erhitzt, so zersetzt sich das Natriumformiat und zwar vollständig bei 400°. Diese Zersetzung vollzieht sich bekanntermaßen nach folgender Gleichung:

$$2\,CHO_2Na = H_2 + Na_2C_2O_4.$$

Der sich hierbei entwickelnde trockne Wasserstoff verbindet sich unmittelbar mit metallischem Arsen. Ich ließ zu diesem Zwecke Arsendämpfe bei 460° auf eine kleine Menge Natriumformiat einwirken, die sich in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase befand und in einem Verbrennungsofen auf eine Temperatur erhitzt wurde, die unter dem Zersetzungspunkt des Formiats lag. So wird die vollständige Zersetzung durch die Wärme der Arsendämpfe bewirkt. Das Reaktionsprodukt, das man am Ende des Rohres erhält, ist ein Gemisch von Arsenwasserstoff mit freiem Wasserstoff. Dieser letztere rührt teilweise von dem im Überschuß vorhandenen und sich zersetzenden ameisensauren Natrium her, und teilweise verdankt er seine Entstehung der Zersetzung schon gebildeten Arsenwasserstoffs bei der Versuchstemperatur. Der Arsenwasserstoff beginnt nämlich bereits von 230° an sich zu zersetzen, aber der Zerfall wird erst bei Rotglut vollständig. Darum ist auch die Zusammensetzung des Gasgemisches nie konstant, und durch die Analyse kann man stets wechselnde Mengen von Arsenwasserstoff feststellen, den man durch eine

Lösung von Kupfersulfat absorbieren lassen kann. Die erfolgte teilweise Zersetzung des Arsenwasserstoffs gibt sich durch das Auftreten eines braunen spiegelnden Ringes an den weniger erhitzten Teilen des Rohres kund.

Der Versuch kann leichter angestellt werden, indem man ein inniges Gemenge von 3 Teilen Arsenpulver mit 8 Teilen trocknen Natriumformiates erhitzt. Das Gemisch wird in einen kleinen, mit einem durchbohrten Korkpfropfen verschlossenen Kolben gebracht; durch den Pfropfen geht ein Glasrohr, das mit zwei oder mehreren mit Wasser gefüllten Waschflaschen verbunden ist. Man erhitzt das Gemisch schnell auf 400° und beobachtet hierbei eine starke Gasentwicklung; das Gas besteht wieder aus Arsenwasserstoff und Wasserstoff, letzterer hauptsächlich bei Beginn der Reaktion sehr überwiegend. In den Waschflaschen wird das Gasgemisch von mitgerissenen Teilen freien Arsens und ameisensauren Natriums befreit. Nachher kann man in ihm den Arsenwasserstoff mit allen seinen typischen Reaktionen nachweisen. Er reduziert Silber- und Kupfersalze, brennt mit weißer Flamme und liefert im Marshschen Rohr den bekannten Arsenspiegel. Beim Ersticken der Flamme erhält man den bekannten braunschwarzen Arsenfleck, in dem das Arsen mit den üblichen Reagenzien nachgewiesen werden kann.

Die Reaktion, nach der der Arsenwasserstoff so aus den Elementen dargestellt werden kann, läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$6\,CH_2O_2Na + 2\,As = 3\,Na_2C_2O_4 + 2\,AsH_3.$$

Das bei diesem Verfahren erhaltene Gemisch wurde der Analyse unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde ein bestimmtes Volumen in einer Glocke über Quecksilber aufgefangen und darin der Arsenwasserstoff durch heißes Zinn zersetzt. Diese Zersetzung ruft eine Volumenvergrößerung hervor, aus welcher man einen Schluß auf die Menge des vorhandenen Arsenwasserstoffs ziehen kann. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich aber die Messung des Volumenzuwachses nicht, sie erfolgte vielmehr durch gravimetrische Bestimmung des an das Zinn gebundenen Arsens.

Das Arsenzinn wird sorgfältig gesammelt und in der Glocke selbst mit Salpetersäure behandelt, die man tropfenweise hineingibt, bis vollständige Auflösung erfolgt ist. Die klare Flüssigkeit wird alsdann auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft; den so erhaltenen weißen Rückstand bringt man in ein Kugelrohr, durch das man einen Strom von Schwefelwasserstoff gehen läßt, indem man zuerst wenig, später bis zur beginnenden Rotglut erhitzt; hierbei entstehen aus den Oxyden des Arsens und Zinns die Schwefelverbindungen, von denen

die erstere sich verflüchtigt und am Ende des Rohrs in einem Kolben mit Ammoniakwasser aufgelöst wird. Zum Schluß der Operation schneidet man den letzten Teil des Rohrs, in welchem sich ein Teil des Schwefelarsens abgesetzt hat, ab, wäscht dies Stück mit Ammoniak und vereinigt die beiden ammoniakalischen Flüssigkeiten.

Aus ihnen fällt man das Schwefelarsen mit Salzsäure; dann oxydiert man mit Königswasser und führt in Ammonium-Magnesium-Arseniat über, das gewogen wird. Man erhält so die Menge des freien Arsens, das sich durch Zersetzung von Arsenwasserstoff gebildet hat und leitet daraus die Menge des Arsenwasserstoffs ab, indem man beachtet, daß ein halbes Volumen oder ein Atom Arsendampf 2 Volumen Arsenwasserstoff entspricht.

Eine Reihe analoger Versuche ergab, wie oben angedeutet, daß das Verhältnis zwischen Arsenwasserstoff und Wasserstoff stark schwankt. Wenn man Arsen im Überschuß verwendet und sich bei dem Versuch möglichst nahe bei 400° hält, so kommt man zu einer relativ guten Ausbeute, nämlich 12—17 Vol.-Proz. an Arsenwasserstoff. Mit einer Steigerung der Temperatur wächst der Zerfall des Arsenwasserstoffs, und damit nimmt die Menge freien Wasserstoffs zu.

Die beschriebene Methode der Gewinnung von Arsenwasserstoff will ich nicht als Darstellungsmethode empfehlen, sie besitzt mehr theoretisches Interesse, doch ist sie auch als Vorlesungsversuch sehr zu empfehlen.

Wenn man bei diesen Versuchen die Zersetzungstemperatur des Natriumformiates wesentlich überschreitet, so vollzieht sich eine weitere Reaktion, die darin besteht, daß das zunächst entstandene Natriumoxalat weiter in Natriumcarbonat und Kohlenoxyd zerfällt. Dies verunreinigt natürlich die Reaktionsgase; darum habe ich mich bemüht, Bedingungen zu finden, die seine Entstehung möglichst verhindern. Ich verwende in diesem Falle statt des geschmolzenen Natriumformiats allein ein spezielles Formiat-Natriumhydroxyd-Gemisch oder auch ein gleichmolekulares Gemisch von Natriumformiat und Calciumhydroxyd. Dann fand ich weiter, daß es speziell für die experimentelle Darstellung des Arsenwasserstoffes vorteilhafter ist, nicht von freiem Arsen auszugehen, sondern von arsenigsaurem Natrium. Denn durch die Reduktionswirkung des Natriumformiates werden sowohl Arsenig- wie Arsensäure bis zum Arsenwasserstoff reduziert. Bei der ersteren ist die Reaktionsgleichung die folgende:

$$As_2O_3 + 12\,CH_2ONa = 6\,Na_2C_2O_4 + 3\,H_2O + 2\,AsH_3.$$

Ganz regelmäßig verläuft die Reaktion, wenn man vom orthoarsenigsauren Natrium ausgeht, das nach Stavenhagen[1]) durch Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf fein gepulverte arsenige Säure erhalten wurde. Wenn man das so gewonnene, amorphe, weiße Pulver mit der gleichen Menge Natriumformiat erhitzt, so erhält man Arsenwasserstoff neben Natriumcarbonat:

$$Na_3AsO_3 + 3CHO_2Na = 3Na_2CO_3 + AsH_3.$$

Zur Darstellung von Arsenwasserstoff nach dieser Methode füllt man ein inniges Gemisch von je 150 g der beiden Komponenten in eine irdene Retorte, deren Tubus hermetisch verschlossen wird; das Abflußrohr wird mit zwei zur Hälfte mit Wasser gefüllten Flaschen verbunden und das Gas schließlich über Wasser aufgefangen. Die Reaktionstemperatur darf aus den mehrfach erwähnten Gründen 400° nicht übersteigen. Wenn man diesen Versuch unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln ausführt, so erhält man ein Gasgemisch, dessen Gehalt an Wasserstoff nicht mehr als 2—3 % beträgt und das für die üblichen Vorlesungsversuche genügend rein ist.

Das Reduktionsvermögen des Natriumformiats, das bei der Darstellung von Arsenwasserstoff so gute Dienste leistet, läßt sich jedoch nicht mit gleichem Erfolge bei Antimonverbindungen, die doch sonst den Arsenderivaten so ähnlich sind, verwenden, wenigstens nicht unter den gleichen Bedingungen. Wenn man Natriumformiat bei 400° auf Antimonoxyd einwirken läßt, so erhält man nur metallisches Antimon, dagegen keine Spur seiner Wasserstoffverbindung. Und als ich eine äquimolekulare Mischung von Natriumformiat und antimonigsaurem Natrium rasch bis auf 800° erhitzte, erhielt ich nur wenig Antimonwasserstoff neben sehr großen Mengen Wasserstoff.

Auch als ich ein Gemenge von Natriumformiat mit gepulvertem metallischem Antimon bis zur lebhaften Rotglut erhitzte, konnte ich die Bildung von Antimonwasserstoff deutlich feststellen; einen konstanten Gehalt der entweichenden Gase an diesem Produkt konnte man selbstverständlich nicht beobachten, da alles von der Versuchstemperatur und der Dauer der Operation abhängt. Doch ist die direkte Synthese von Antimonwasserstoff aus Antimon und nascierendem Wasserstoff auf trocknem Wege zweifellos durch diesen Versuch bewiesen.

Beim Arsen erstreckt sich die Reduktionswirkung des Alkaliformiats nicht nur auf das Element selbst und seine Sauerstoffderivate, sondern auch auf viele Verbindungen anorganischer und organischer Natur, selbst auf solche, die man bisher für nicht reduzierbar

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **51**, 1 [1895].

hielt. Darum habe ich mich der Reaktion für analytische und toxikologische Zwecke bedient und dabei gefunden, das in ihr der schärfste Nachweis von Arsen vorliegt.

Die Marshsche Probe ist eine der empfindlichsten der ganzen analytischen Chemie, wenn es sich um den Nachweis von Arsen in seinen Sauerstoffderivaten handelt. Aber wenn Schwefelarsenverbindungen vorliegen, kann man bei Anwendung des Marshschen Verfahrens keine Arsenflecken beobachten, da die Arsensulfide hierbei nicht reduziert werden. Darum darf man erstens bei der Marshschen Probe keine Arsensulfide nehmen, und zweitens muß man auch dafür Sorge tragen, daß sie sich nicht bei der Probe durch Schwefelwasserstoff bilden, der etwa aus anwesenden Säuren des Schwefels oder organischen Schwefelverbindungen durch Reduktion entstehen könnte. Auch die Anwesenheit von Salpetersäure kann bei der Marshschen Probe schädlich sein, denn sie gibt Veranlassung zur Bildung von festem Arsenwasserstoff, der sich als unlösliches Pulver absetzt und so dem analytischen Nachweis entzieht. Doch ich will hier nicht weiter auf all die Mängel des Verfahrens, die hauptsächlich beim Nachweis des Giftes in organischen Materialien auftreten und bei unachtsamem Arbeiten vorkommen können, hinweisen.

Bei meinem Verfahren treten nun alle diese Schwierigkeiten nicht auf; denn dabei werden nicht nur die Oxyde des Arsens, sondern auch seine Schwefelderivate und andere anorganische wie auch organische Verbindungen, z. B. fester Arsenwasserstoff, Schweinfurter Grün, arsenhaltiges Fuchsin usw. bis zu der Verbindung AsH_3 reduziert.

Arsentrisulfid beispielsweise wird durch Natriumformiat nach folgender Gleichung vollständig reduziert:

$$As_2S_3 + 12\,CHO_2Na = 6\,Na_2C_2O_4 + 3\,H_2S + 2\,AsH_3.$$

Wenn man hierfür 1 Gewichtsteil Arsentrisulfid und 5 Teile Natriumformiat nimmt, kann man im Rückstand keine Spur von Arsen mehr finden, während die entweichenden Gase neben Arsenwasserstoff Schwefelwasserstoff enthalten. Man erhitzt hier am besten bis zur Rotglut. Ein gleiches Resultat erhält man, wenn man andere Schwefel-Arsenverbindungen, wie z. B. Salze der sulfoarsenigen Säure oder Sulfoarsensäure dieser Reaktion unterwirft.

Aus alledem geht hervor, daß das beschriebene Verfahren in analytischer Beziehung ein vollkommenes ist, und daß es stets gestattet, das Arsen zuverlässig nachzuweisen.

Wie oben erwähnt, tritt, wenn man die Temperatur über 400° steigert, ein neues Gas, Kohlenoxyd, auf, das sich durch Zersetzung von Natriumoxalat bildet. Da es gegen Arsenwasserstoff indifferent

ist, kann man seine Gegenwart nicht als schädlich ansehen, im Gegenteil, da es sich erst gegen Ende der Reaktion bildet, dient es zur Ausspülung des Apparates und nimmt in ihm noch vorhandene Reste von Arsenwasserstoff mit. Wenn man jedoch seine Bildung zu vermeiden wünscht, etwa für quantitative Versuche, so hat man nicht reines Natriumformiat zu verwenden, sondern ein äquimolekulares Gemisch mit Natriumhydroxyd. Zu diesem Zwecke löst man 100 Teile Formiat und 60 Teile Natriumhydroxyd in 500 Teilen Wasser und verdampft unter beständigem Rühren bis zur Trockne. Der Rückstand wird dann mindestens 2 Stunden bei 130° getrocknet. Man erhält so ein inniges Gemisch der Komponenten, mit dem sich sehr gut arbeiten läßt und das für alle Zwecke anwendbar ist. Beim Erhitzen zerfällt es in Wasserstoff und Soda:

$$NaOH + CHO_2Na = Na_2CO_3 + H_2.$$

Die zu analysierende Substanz muß vorher einer Behandlung nach einer der schon bekannten Methoden unterworfen werden, entweder mittels Chlor oder nach dem Verfahren von Chittenden und Donalson mit Salpetersäure und Schwefelsäure[1]). Die hierbei entstehende Arsensäure muß dann wie gewöhnlich in die Schwefelverbindung verwandelt werden. Der hierzu nötige Schwefelwasserstoff muß natürlich ganz rein sein und die Materialien, die zu seiner Darstellung benutzt werden, müssen arsenfrei sein[2]). Denn nach Otto und Lenz können Irrtümer in der gerichtlichen Chemie bei Verwendung nicht geprüfter Ausgangsmaterialien vorkommen. Zur Reinigung des Schwefelwasserstoffs sind verschiedene Verfahren empfohlen worden[3]). Die benutzten Säuren müssen selbstverständlich auch vollkommen rein sein.

Wenn man die organischen Substanzen nach dem Verfahren von Chittenden und Donalson zerstört hat, so kann man direkt den Rückstand verwenden, selbst wenn er kohlehaltig ist, nur muß er gut getrocknet sein. Das Vorhandensein von Kohlenstoff hat nämlich keinen Einfluß auf meine Reaktion. Wenn man aber das arsenhaltige Oxydationsprodukt in eine Schwefelverbindung überführen will, so verwende man den nach meinem Verfahren hergestellten Schwefel-

---

[1]) Chem. News **43**, 21 [1881].

[2]) Otto, diese Berichte **12**, 215 [1879]; **16**, 2947 [1883]; **17**, 377 [1884].

[3]) Lenz, Ztschr. f. anal. Chem. **22**, 293 [1883]. Diese Berichte **17**, 209, 674 [1884]. von der Pfordten, diese Berichte **17**, 2897 [1884]. Jacobsen, diese Berichte **21**, 1999 [1888]. O. Brunn, Chem. Zentralbl. **1888**, 1376. Jacobsen, Ztschr. f. anal. Chem. **29**, 737 [1890].

wasserstoff, der vollständig rein nur für diesen Zweck äußerst brauchbar ist; man bereitet dazu eine innige Mischung, bestehend aus 10 Teilen des oben erwähnten Formiat-Natriumhydroxyd-Gemisches mit 3 Teilen Schwefelblumen, die vorher mit Ammoniak gewaschen wurden und arsenfrei sind. Dieses Gemisch reagiert bei 400° in folgender Weise:

$$NaOH + CHO_2Na + S = Na_2CO_3 + SH_2.$$

Für die gerichtliche Untersuchung von Schwefelarsenverbindungen oder anderen unlöslichen verdächtigen Substanzen trocknet man sie gut und mengt sie mit mindestens dem 5-fachen des Hydrierungsgemisches. Das Ganze führt man in einen Glaskolben mit sehr kurzem Hals ein, der mit einem schwer schmelzbaren, umgebogenen und eng ausgezogenen Glasrohr verbunden ist. Beim Erhitzen des Kolbens bis zum Beginn der Zersetzung des Reduktionsgemisches beobachtet man die Bildung von Arsenwasserstoff, den man wie im Marshschen Verfahren oder nach anderen üblichen Methoden nachweisen kann.

Der hierbei im Kolben bleibende Rückstand enthält keine Spur Arsen mehr; man kann nach diesem Verfahren noch 0.001 mg Arsen mit Sicherheit nachweisen.

Bei der Untersuchung arsenhaltigen Urins, die im Marshschen Apparat Schwierigkeiten bereitet, macht man den Urin stark alkalisch, dampft bis zur Trockne ein und behandelt den Rückstand wie oben.

Die Untersuchung der verschiedenen Säuren des Handels ist ebenfalls einfach, man neutralisiert sie, verdampft usw. Anilinfarben und mit arsenhaltigen Farbstoffen gefärbte Gewebe können in der Eile direkt untersucht werden, da wie erwähnt organische Substanzen meine Reaktion nicht stören. Beim Nachweis von Arsen in Geweben irgend welcher Art, wie z. B. in den mit Schweinfurter Grün gefärbten Tapeten und Vorhängen, ist es zweckmäßig, das Arsen zuerst durch Destillation in Form des Chlorids zu isolieren und dieses in das Sulfid überzuführen; man kann jedoch auch die organische Materie mit Natriumnitrat nach einem der bekannten Verfahren verschmelzen. Die Teerfarben bedürfen keiner Vorbehandlung; sie müssen nur vor der Mischung fein pulverisiert sein.

Abgesehen davon, daß meine Reaktion zum Nachweis von Arsen sehr geeignet ist, ist sie auch als Diagnostikum sehr wohl anzuwenden, besonders zur Unterscheidung von Elementen der Arsenreihe, die sich in ihren chemischen Reaktionen ja sehr ähneln. Wie ich oben auseinandersetzte, wird zwar Antimonwasserstoff auch durch Erhitzen von Antimonverbindungen mit Formiaten erhalten, allein erst bei einer viel höheren Temperatur. Diese Reaktion ist auch bei den

Schwefelverbindungen des Antimons anwendbar; so erhält man beim Erhitzen äquimolekularer Gemenge von Antimontri- oder -pentasulfid mit Natriumformiat oder dem oben beschriebenen Hydrierungsgemisch unter völliger Reduktion der Verbindung Schwefelwasserstoff und freies Antimon. Wenn man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsenverbindungen hier die Temperatnr auf 400° hält, gelingt es, Arsen von Antimon zu trennen, da nur das erste in Form seiner Wasserstoffverbindung flüchtig ist, während das zweite in metallischer Form zurückbleibt. Wenn man dagegen mit der Temperatur höher, bis zu 800°, geht, so wird auch das Antimon zum Antimonwasserstoff reduziert, selbst wenn es in Form des unlöslichen Schwefelderivates vorlag, was bekanntlich nach Marsh nicht möglich ist; zur Darstellung von Antimonwasserstoff ist diese Methode jedoch nicht zu empfehlen, da sich der Antimonwasserstoff bei der angegebenen Temperatur zu schnell wieder rückwärts zersetzt.

---

360. A. C. Vournasos: Direkte Synthese flüchtiger Wasserstoffverbindungen.

(Eingegangen am 30. Mai 1910.)

Die glatte Hydrierung, welche das in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene Verfahren ermöglicht, veranlaßte mich zu untersuchen, ob es nicht einer allgemeineren Anwendbarkeit fähig sei. In der Tat ergab sich, daß nicht nur der Phosphor, das Arsen, Antimon und der Schwefel hierdurch in ihre Wasserstoffverbindungen übergeführt werden können, sondern daß auch andere Substanzen der gleichen Reaktion unterzogen werden können. Als Regel ergab sich hierbei, daß diejenigen Substanzen vor allem zu dieser Reaktion fähig sind, die flüchtig sind. Je weniger flüchtig eine Substanz ist, um so schwerer ist sie auch nach dem beschriebenen Verfahren zu reduzieren.

Besteht eine Verbindung aus zwei flüchtigen Komponenten, so tritt die Reduktion bei beiden gleichzeitig ein, und man erhält zwei Hydrüre: Die Sulfide des Phosphors, Arsens und Antimons, sowie die Phosphide des Arsens und Antimons liefern neben Schwefelwasserstoff die entsprechenden Wasserstoffderivate. Wenn dagegen nur die eine Komponente leicht flüchtig ist, so wird auch nur diese reduziert. Beispiele: Phosphide, Sulfide, Arsen- und Antimonderivate der Metalle, bei denen die Metalle in freier Form zurückbleiben. Auch eine große Zahl von Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorderivaten, hauptsächlich von

Schwermetallen, liefert beim Erhitzen mit Natriumformiat den entsprechenden Halogenwasserstoff. Das gleiche gilt von den Metallseleniden und -telluriden, sowie von den Metallstickstoffverbindungen, letztere geben dabei Ammoniak. Dagegen sind die Silicide, Boride und Carbide nicht reduzierbar, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die zugrunde liegenden Metalloide kaum flüchtig sind.

Beim Selen und Tellur, wie beim Schwefel erhält man direkte Reduktion durch Erhitzen mit Natriumformiat auf 450—500°. Die Bildung des Selen- und Tellurwasserstoffs ist aber durch die umgekehrte Reaktion (Zerfall) beschränkt; diese ist übrigens durch die Eigenschaften der Gefäßwand beeinflußt, ähnlich wie Stock einen solchen Einfluß beim Antimonwasserstoff festgestellt hat.

Die direkte Bildung von Siliciumwasserstoff wurde beim Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von amorphem Silicium und wasserfreiem Natriumformiat auf 1300° beobachtet. Die Mischung wird in diesem Falle in ein langes Graphitrohr gebracht und der Teil des Rohres, in dem sich die Substanz befindet, möglichst rasch auf die angegebene Temperatur erhitzt. Das eine Ende des Rohres ist mit einem Porzellanrohr verbunden, das lang genug sein muß, um eine möglichst schnelle Abkühlung der Reaktionsgase zu ermöglichen. Diese bestehen zum überwiegenden Teil aus Wasserstoff. Daß in ihm jedoch auch direkt gebildeter Siliciumwasserstoff enthalten ist, geht daraus hervor, daß sich beim Verbrennen Silicium bildet und daß Kupfersulfat-, Silbernitrat- und Goldchloridlösungen beim Durchleiten der Gase reduziert werden, während auf Platinchlorid keine Einwirkung statthat.

Leichter erhielt ich den Siliciumwasserstoff, als ich von der Lösung von Silicium in irgend einem Metall, z. B. Aluminium, ausging. Zu diesem Zwecke löste ich 2 Teile amorphes Silicium in 60 Teilen Aluminium bei 750° auf. Diese Operation wurde in einem hessischen Tiegel vorgenommen, der mit einem glockenförmigen Deckel zu verschließen war, der so tief in den Tiegel hineinreichte, daß sich sein unterer Teil im Metallbade befand. Nach vollendeter Auflösung des Siliciums bringt man 20 Teile frisch geschmolzenes Natriumformiat, gut in ein Aluminiumblättchen eingewickelt, in den Tiegel und verschließt sofort mit dem Deckel, der oben ein Abflußrohr wie beim Rose-Tiegel trägt. Dies Rohr muß lang genug sein, um eine rasche Abkühlung der entweichenden Gase zu gestatten; zu diesem Zwecke kann man auch noch ein enges Glasrohr anschließen, das an dem Ende zu einer Spitze ausgezogen ist. Die Zersetzung des Natriumformiates erfolgt lebhaft, und der nascierende Wasserstoff verbindet sich mit dem gelösten Silicium.

Auch in diesem Falle bestehen die Gase zum größeren Teil aus Wasserstoff, sie enthalten jedoch außer Kohlenoxyd selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff in wechselnden Mengen; diese hängen von der Versuchstemperatur und der Schnelligkeit der Abkühlung der entweichenden Gase ab.

Endlich habe ich einen analogen Versuch mit dem Bor angestellt. Ich konnte hierbei zum ersten Male die Vereinigung dieses Elementes mit trocken nascierendem Wasserstoff erreichen. Der Versuch wurde ebenso, wie zuvor beschrieben, mit in geschmolzenem Aluminium aufgelöstem amorphem Bor (1 Bor : 25 Aluminium) angestellt. Der hierbei erhaltene gasförmige Borwasserstoff verbrennt mit der charakteristischen grüngesäumten Flamme und reduziert Silber- und Kupfersalzlösungen. Die so erhaltenen Mengen von Borwasserstoff sind allerdings so gering, daß eine direkte Wägung nicht möglich war. Ich hoffe jedoch, daß es mir gelingen wird, die Ausbeuten an diesem so schwer erhältlichen Produkt zu verbessern.

Auch bei der Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf ein gleichmolekulares, inniges, geschmolzenes Gemisch von Bor und Natriumformiat erhält man eine reiche Gasentwicklung, wobei sich Borwasserstoff mit seinen charakteristischen Reaktionen nachweisen läßt.

Die beschriebene Reaktion erstreckt sich schließlich auch auf einige leicht flüchtige Metalle, wie z. B. Quecksilber. Die hierbei entstehenden Metallhydrüre bilden ein interessantes Kapitel, das Gegenstand einer besonderen Mitteilung sein soll.

Athen. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.

---

361. G. Rohde und G. Schärtel: Über einige Kondensationsprodukte aus Salicyliden- und Hydrocyan-salicyliden-anilin.

[Aus dem Organisch-chemisch. Laborat. der K. Techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 27. Juni 1910.)

Wie zuerst W. v. Miller und Plöchl hervorgehoben haben[1]), besteht zwischen Aldehyden und Schiffschen Basen der allgemeinen Form: R.CH:N.R_1 eine weitgehende Analogie. Von dieser Tatsache ausgehend, haben die genannten Autoren versucht, Schiffsche Basen vom Typus des Benzyliden-anilins mittels Cyankalium im Sinne

[1]) Diese Berichte **27**, 1298 [1894].

der Benzoin-Reaktion zusammenzulagern [1]), erhielten hierbei jedoch nicht die erwarteten Verbindungen der allgemeinen Form:

$$\begin{array}{l} R.\dot{C}H.NH.R_1 \\ R.C:N.R_1 \end{array},$$

sondern Produkte, die empirisch der Zusammensetzung:

$$[R.CH(CN).NH.R_1 + R.CHO]$$

entsprachen und sich im Sinne dieser Formel auch aufbauen ließen [2]).

Auffallend ist demgegenüber, daß Benzylidenanilin mit Hydrocyan-benzylidenanilin, $C_6H_5.CH(CN).NH.C_6H_5$, leicht nach Art der Benzoin-Bildung verknüpft werden können. Das hierbei entstehende Produkt ist das μ-Cyan-hydrobenzoin-dianilid:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\dot{C}H.NH.C_6H_5 \\ C_6H_5.C(CN).NH.C_6H_5 \end{array},$$

das zuerst von Rhomberg erhalten wurde, als er auf Veranlassung des einen von uns versuchte, die von W. v. Miller und Plöchl gefundene Reaktion durch Anwendung von Ketonen statt Aldehyden zu erweitern [3]).

Flessa [4]) fand dann später, daß die Ausbeute an μ-Cyan-hydrobenzoin-dianilid auf 85 % der Theorie gesteigert werden kann, wenn man molekulare Mengen von Benzylidenanilin und Hydrocyanbenzylidenanilin mit ca. $^1/_3$ des Gemisches an Cyankalium in alkoholischer Suspension acht Tage lang stehen läßt, und vermochte unter diesen Bedingungen nun auch die Benzoin-Synthese mit Benzylidenanilin allein zu verwirklichen [5]). Allerdings entsteht Benzoin-anilanilid:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\dot{C}H.NH.C_6H_5 \\ C_6H_5.C:N.C_6H_5 \end{array},$$

hierbei nur in untergeordneter Weise, während das Hauptprodukt auch in diesem Falle μ-Cyan-hydrobenzoin-dianilid ist. Ferner

---

[1]) Diese Berichte **29**, 1729 [1896].

[2]) Diese Berichte **29**, 1732 [1896]; **31**, 2699 [1898].

[3]) Rhomberg, Beiträge zur Kenntnis des Benzylidenanilinnitrils. Von der K. Technischen Hochschule zu München genehmigte Dissertation. Dornbirn 1903.

[4]) Flessa, Über die Konstitution des Dianilido-μ-cyanhydrobenzoins und homologe Verbindungen. Von der K. Technischen Hochschule zu München genehmigte Dissertation. Nürnberg 1905, S. 18 und 19.

[5]) Flessa, ebenda S. 19—23.

ist es Flessa infolge der großen Neigung des Benzoinanilanilids, sich zu Benzil-dianil:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\overset{\cdot}{C}:N.C_6H_5 \\ C_6H_5.\overset{\cdot}{C}:N.C_6H_5 \end{array},$$

zu oxydieren, nicht gelungen, erstere Verbindung rein zu erhalten. Dagegen hat Bernhard [1]) die Verbindung, welche derbe, goldgelbe Krystalle vom Schmp. 193—195° bildet und in feuchtem und namentlich zerriebenem Zustand eine eigentümlich leuchtend grünlich-gelbe Nuance besitzt, sowohl durch Abspaltung von Blausäure aus μ-Cyan-hydrobenzoin-dianilid:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\overset{\cdot}{C}H.NH.C_6H_5 \\ C_6H_5.C(CN).NH.C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.\overset{\cdot}{C}H.NH.C_6H_5 \\ C_6H_5.\overset{\cdot}{C}:N.C_6H_5 \end{array},$$

wie auch synthetisch durch Kondensation von Benzoinanilid mit Anilin:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\overset{\cdot}{C}H.NH.C_6H_5 \\ C_6H_5.C:O \end{array} + H_2N.C_6H_5 = \begin{array}{l} C_6H_5.\overset{\cdot}{C}H.NH.C_6H_5 \\ C_6H_5.C:N.C_6H_5 \end{array} + H_2O,$$

in reiner Form dargestellt. Durch Blausäure-Anlagerung wird es wieder in μ-Cyan-hydrobenzoin-dianilid zurückverwandelt, durch mäßig konzentrierte Salzsäure spaltet es sich beim Erhitzen in Anilidobenzoin und Anilin.

Nach der Literatur ist nun die Benzoin-Synthese mit Benzylidenanilin nicht die erste ihrer Art. Schon in einer 1901 von O. Schwab veröffentlichten Notiz über Kondensationen des *o*-Oxybenzyliden-anilins [2]) findet sich nämlich die Angabe, daß diese Verbindung unter geeigneten Bedingungen befähigt ist, nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_5 \\ HO.C_6H_4.\overset{+}{C}H:N.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} HO.C_6H_4.\overset{|}{C}H.NH.C_6H_5 \\ HO.C_6H_4.\overset{|}{C}:N.C_6H_5 \end{array}$$

sich mit sich selbst zu vereinigen.

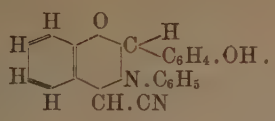
Nach Untersuchungen von Bernhard zeigt aber das Schwabsche Produkt eine auffallende Beständigkeit gegen oxydierende Einflüsse und ist nicht fähig, Blausäure anzulagern. Außerdem liefert die Schwabsche Kondensationsmethode, auf Benzylidenanilin übertragen, statt Benzoinanilanilid stets μ-Cyan-hydrobenzoin-dianilid. Hierdurch wurde es in hohem Grade zweifelhaft, daß der Verbindung von Schwab die ihr von diesem Chemiker zugeschriebene Konstitution zukommt, und in der Tat konnten wir feststellen, daß sie eine ganz andere Konstitution hat; sie ist ein Derivat des β,γ-

---

[1]) Bernhard, Über einige zum Dianilido-μ-cyanhydrobenzoin in Beziehung stehende Verbindungen. Von der K. Technischen Hochschule zu München genehmigte Dissertation. München 1906.

[2]) Diese Berichte **34**, 839 [1901].

Benzodihydrometoxazins[1]) und entspricht in ihrer Zusammensetzung der Formel:



Darstellung des Schwabschen Produktes.

Schwab[2]) erhielt dasselbe, indem er 10 g *o*-Oxybenzylidenanilin in 30 g Alkohol löste und unter Schütteln mit einer Lösung von 4 g Cyankalium in 10 ccm Wasser versetzte. Es beginnt sich dabei nach etwa 30 Minuten als gelber krystallinischer Körper abzuscheiden, der aus Alkohol umkrystallisiert, bei 155° schmilzt. Auf *o*-Dioxy-benzoin-anilanilid berechnet, betrug die Ausbeute 50 % der Theorie.

Bei Wiederholung dieses Versuches unter Anwendung der Schüttelmaschine wurde beobachtet, daß die Menge des angewandten Cyankaliums die Ausbeute wesentlich beeinflußt. Die beste Ausbeute ergab sich, wenn auf 1 Mol. Salicylidenanilin ½ Mol. Cyankalium einwirkte. Wurde die Cyankaliummenge auf 1 Mol. und darüber gesteigert, so bildete sich ein Produkt, das zwischen 135—137° unter Blausäure-Abspaltung schmolz. Näheres über dieses Produkt wird weiter unten (S. 2282) gebracht werden.

Eine bequeme und rasche Darstellung des Schwabschen Produktes besteht darin, daß zu einer Lösung von Anilin (1 Mol.) und Salicylaldehyd (1 Mol.) in Alkohol eine wäßrige Lösung von Cyankalium (½ Mol.) gegossen und kräftig geschüttelt wird. Nach 3—4-stündigem Schütteln wird das Produkt abgesaugt, mit Alkohol gedeckt und mit heißem Wasser gewaschen. Auf diese Weise erhält man das Produkt direkt rein vom Schmp. 155°.

0.1801 g Sbst.: 0.5068 g CO_2, 0.0826 g H_2O. — 0.1485 g Sbst.: 0.4176 g CO_2, 0.0712 g H_2O. — 0.1607 g Sbst.: 12.9 ccm N (19.8°, 719.8 mm). — 0.1207 g Sbst.: 9.9 ccm N (19.6°, 716.3 mm).

Gef. C 76.75, 76.69, H 5.13, 5.36, N 8.69, 8.85.

$C_{26}H_{22}O_2N$ (Formel von Schwab). Ber. C 79.19, H 5.58, N 7.11.
Schwab. Gef. » 79.15, » 4.48, » 7.35.

1.3191 g Sbst., gelöst in 11.16 g Aceton, erhöhten den Siedepunkt um 0.570°. — 1.2260 g Sbst., gelöst in 15.07 g Aceton, erhöhten den Siedepunkt um 0.405°.

Mol.-Gew. Gef. 344, 335.

---

[1]) Vergl. V. v. Richter, Lehrb. d. organ. Chem., 10. Aufl., II, 788.

[2]) Diese Berichte **34**, 840 [1901].

Spaltung des Schwabschen Produktes.

Diese gelang in ätherischer Lösung mittels konzentrierter Salzsäure und ergab als Spaltprodukte Salicylaldehyd und das noch unbekannte Säureamid des Hydrocyan-salicyliden-anilins:

$$HO.C_6H_4.CH(NH.C_6H_5).CO.NH_2.$$

5 g Schwabsche Verbindung wurden in ätherischer Lösung unter Eiskühlung und stetem Schütteln tropfenweise mit 20 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Lösung wurde zuerst violettrot, dann grün, rot und schließlich hellgelb. In der Salzsäure-Schicht hatte sich dann ein grünlich-weißes, krystallinisches Produkt, das salzsaure Salz des Säureamids, abgeschieden. Die Äther-Schicht wurde gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers blieb Salicylaldehyd in einer Menge von 1 g zurück. Das salzsaure Salz wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält es so in farblosen, mikroskopisch kleinen Nadeln vom Schmp. 183°. Ausbeute 3 g.

0.1521 g Sbst.: 0.3360 g CO_2, 0.0833 g H_2O. — 0.1627 g Sbst.: 0.3597 g CO_2, 0.0872 g H_2O. — 0.1428 g Sbst.: 13.5 ccm N (21.8°, 717.9 mm). — 0.1154 g Sbst.: 11.0 ccm N (22.2°, 716.6 mm). — 0.1800 g Sbst.: 0.0917 g AgCl.

$C_{14}H_{14}N_2O_2.HCl$. Ber. C 60.32, H 5.38, N 10.05, Cl 12.76.
Gef. » 60.25, 60.29, » 6.12, 5.99, » 10.10, 10.15, » 12.60.

Die Gewinnung des freien Säureamids gelang nur unter großen Verlusten. Das Salz wurde unter Eiskühlung in verdünnter Natronlauge gelöst und unter Eiskühlung Kohlensäure eingeleitet. Das Säureamid fällt dann in weißen Flocken aus, die sich beim Absaugen zu einem gelblichen Harz zusammenballen. Es wurde ohne weiteres Auswaschen auf Ton abgepreßt und im Exsiccator getrocknet, wobei es allmählich fest und spröde wurde. Aus Benzol krystallisiert es in weißen, benzolhaltigen Nadeln vom Schmp. 63°. Erhitzt man höher, so beobachtet man bei 90° Benzol-Abspaltung; das wieder erstarrte Produkt schmilzt erst gegen 126°.

Da die Austreibung des Benzols durch Erhitzen ein gelbstichiges Produkt liefert, wird das Benzol besser entfernt, indem man das Säureamid in wenig Äther löst und mit Petroläther wieder ausfällt. Auf diese Weise erhält man es in rein weißen, mikroskopisch kleinen Nadeln vom Schmp. 126.5°.

0.1362 g Sbst.: 0.3470 g CO_2, 0.0745 g H_2O. — 0.0944 g Sbst.: 10.1 ccm N (23°, 718.5 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 69.42, H 5.78, N 11.57.
Gef. » 69.48, » 6.12, » 11.38.

Synthese des Säureamids.

10 g des nach den Angaben von W. v. Miller und Plöchl [1]) gewonnenen Hydrocyan-salicyliden-anilins wurden nach und nach in

[1]) Diese Berichte **31**, 2700 [1898].

100 g konzentrierte Salzsäure eingetragen. Während des Eintragens ballte sich das Nitril teigig zusammen und ging sodann, namentlich beim Schütteln oder Zerdrücken mit einem Glasstab, in Lösung. Kurze Zeit nachher, öfter aber auch schon während des Eintragens, begann die Ausscheidung eines weißen, krystallinischen Produktes. Nach 2—3 Tagen war die Ausscheidung vollendet. Das weiße Produkt schmolz aus Alkohol umkrystallisiert bei 183°. Die Abscheidung und Reindarstellung des Amids selbst wurde in derselben Weise ausgeführt wie früher. Aus Benzol umkrystallisiert, zeigt es ebenfalls Benzolgehalt und schmolz bei 63°, benzolfrei bei 126.5°.

0.1234 g Sbst.: 0.3137 g CO_2, 0.0648 g H_2O. — 0.0914 g Sbst.: 9.8 ccm N (22.5°, 720 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 69.42, H 5.78, N 11.57.
Gef. » 69.33, » 5.87, » 11.45.

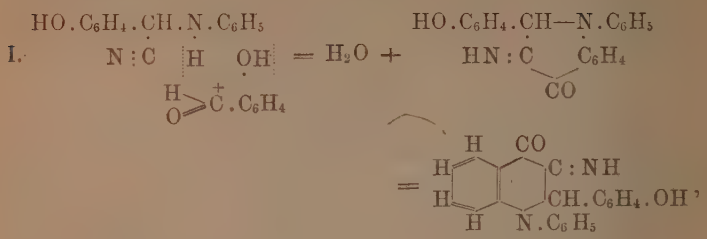
Synthese des Schwabschen Produktes aus Hydrocyan-salicyliden-anilin und Salicylaldehyd.

Da der Aufbau des Schwabschen Produktes aus Salicylaldehyd und dem Säureamid des Hydrocyan-salicyliden-anilins mißlang und das salzsaure Säureamid bei seiner Synthese und bei der Spaltung der Schwabschen Verbindung immer erst nach einiger Zeit auftritt, so ergab sich der Gedanke, daß bei der Spaltung das dem Säureamid zugrunde liegende Nitril zuerst entsteht, und es wurde daher versucht, das Schwabsche Produkt aus Salicylaldehyd und Nitril aufzubauen.

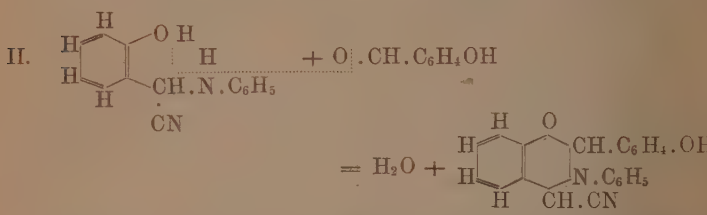
10 g Hydrocyan-salicyliden-anilin wurden in alkoholischer Lösung mit 5.5 g Salicylaldehyd und einer Lösung von 2 g Kali in wenig Wasser in der Schüttelmaschine geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung eines gelben krystallinischen Produktes, dessen Menge sich allmählich vermehrte; gleichzeitig färbte sich die Lösung orangerot. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Alkohol gedeckt und mit heißem Wasser gewaschen. Seine Identität mit der Schwabschen Verbindung ergab sich durch seinen bei 155° liegenden Schmelzpunkt, seine Farbe, seinen Habitus und durch seine Spaltung in Salicylaldehyd und *o*-Oxybenzylanilincarbonamid.

Diese Synthese läßt im Zusammenhalt mit der Spaltung, den Ergebnissen der Analyse und der Feststellung, daß die Schwabsche Verbindung nur eine Hydroxylgruppe enthält — es konnte, wie weiter unten gezeigt wird, nur eine Mononatrium-, eine Monobenzoyl- und eine Monobenzolsulfoverbindung daraus erhalten werden —, bezüglich der Bildungsweise der Schwabschen Verbindung nur

2 Fälle zu. Entweder kondensieren sich beide Verbindungen nach der Gleichung:



oder die Kondensation erfolgt nach dem Schema:



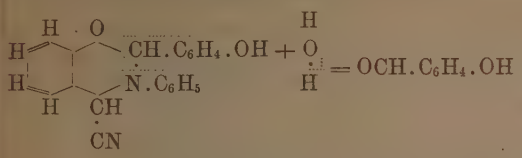
Nimmt man Fall I als richtig an, so ergibt sich, daß man ein Analogon des Schwab'schen Produktes erhalten muß, wenn man Salicylaldehyd mit Hydrocyanbenzylidenanilin zu kondensieren versucht. Umgekehrt darf aber Benzaldehyd mit Hydrocyansalicylidenanilin kein entsprechendes Produkt liefern. Die auf Grund dieser Überlegung angestellten Versuche ergaben, daß zwischen Salicylaldehyd und Hydrocyanbenzylidenanilin keine Kondensation eintritt, wohl aber zwischen Benzaldehyd und Hydrocyansalicylidenanilin. Da das hierbei entstehende Produkt völlig der Schwabschen Verbindung entspricht, so ist deren Entstehungsweise nun aufgeklärt. Sie erfolgt nach dem Schema II[1]).

Aus dieser Bildungsweise ist ersichtlich, daß auf 1 Mol. Anilin 2 Mol. Salicylaldehyd und 1 Mol. Cyankalium genommen werden müssen. Wird bei der Darstellung in dieser Weise verfahren, so ergeben 10 g Salicylaldehyd (2 Mol.), 3.8 g Anilin (1 Mol.) und 2.5 g Cyankalium (1 Mol.) eine Ausbeute von 10 g = 74% der Theorie an Schwabscher Verbindung. Die Aufspaltung in Salicylaldehyd

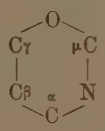
---

[1]) Weitere Beweise siehe G. Schärtel, Über einige Kondensationsprodukte aus Salicyliden- und Hydrocyansalicylidenanilin. Dissertation, München 1908.

und Hydrocyan-salicyliden-anilin und die Verseifung des letzteren zu dem Säureamid erfolgt in folgender Weise:



Die Kondensation zwischen aromatischen Aldehyden und Hydrocyan-salicyliden-anilin stellt eine neue Synthese dar. Als Grundform des hierbei entstehenden heterocyclischen Ringes ist der Metoxazinring:



anzunehmen, und der rationelle Name für das Schwab'sche Produkt ist hiernach:

μ-o-Oxyphenyl-*N*-phenyl-*α*-cyan-*β*,*γ*-Benzo-dihydro-metoxazin.

Ähnlich konstituierte Derivate des Metoxazinringes wurden von M. Betti [1]) durch Kondensation von 1 Mol. *β*-Naphthol mit 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Ammoniak oder Amin gewonnen.

Derivate des *μ-o*-Oxyphenyl-*N*-phenyl-*α*-cyan-*β*,*γ*-Benzo-dihydro-metoxazins.

Natriumsalz. 5 g Schwabsche Verbindung wurden in Äther gelöst und mit 10-prozentiger Natronlauge kräftig geschüttelt. Nach kurzer Zeit schied sich das Natriumsalz als gelbes, seidenglänzendes Produkt ab. Es zersetzt sich leicht an der Luft; durch Wasser wird es in das Ausgangsprodukt und Natronlauge gespalten. Bei Versuchen, es umzukrystallisieren, trat ebenfalls Zersetzung ein. Aus diesem Grunde mußte das frisch dargestellte und mit Äther-Alkohol ausgewaschene Rohprodukt, das bei 249° schmolz, analysiert werden.

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1901**, II, 347 u. 1009.

0.5228 g Sbst.: 0.1059 g Na_2SO_4. — 0.3397 g Sbst.: 0.0640 g Na_2SO_4.
$C_{21}H_{15}N_2O_2Na$. Ber. Na 6.57. Gef. Na 6.57, 6.11.

Benzoylverbindung. 5 g Schwabsches Produkt wurden in Äther gelöst, 10-prozentige Natronlauge zugegeben und 6 g Benzoylchlorid unter Schütteln tropfenweise zugesetzt. Die als gelber, krystallinischer Niederschlag sich ausscheidende Benzoylverbindung wurde abgesaugt, mit Alkohol gedeckt und, nach dem Auswaschen mit heißem Wasser, getrocknet. Sie ist in Alkohol sehr schwer, in Essigäther schwer, in Chloroform und Benzol sehr leicht löslich. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 188°.

0.1071 g Sbst.: 0.3058 g CO_2, 0.0481 g H_2O. — 0.1537 g Sbst.: 9.4 ccm N (20.2°, 712 mm). — 0.1638 g Sbst.: 9.8 ccm N (18.5°, 717.5 mm).
$C_{28}H_{20}N_2O_3$. Ber. C 77.78, H 4.63, N 6.48.
Gef. » 77.87, » 5.02, » 6.51, 6.46.

Benzolsulfoverbindung. Die Darstellung dieses Produktes geschah analog wie die Gewinnung der Benzoylverbindung.

Das Produkt ist in Benzol, Aceton und Pyridin sehr leicht löslich, in Methyl- und Äthylalkohol schwer, in Petroläther sehr schwer. Aus Alkohol krystallisiert es in büschelig verwachsenen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 162°.

0.2039 g Sbst.: 0.5187 g CO_2, 0.0790 g H_2O. — 0.1847 g Sbst.: 0.4708 g CO_2, 0.0775 g H_2O. — 0.1847 g Sbst.: 10.6 ccm N (19.2°, 723.2 mm). — 0.1829 g Sbst.: 10.5 ccm N (20.5°, 723 mm). — 0.2211 g Sbst.: 0.1129 g $BaSO_4$.
$C_{27}H_{20}N_2O_4S$. Ber. C 69.23, H 4.27, N 5.96, S 6.83.
Gef. » 69.39, 69.52, » 4.33, 4.69, » 6.26, 6.25, » 7.01.

Kondensation von Hydrocyan-salicyliden-anilin mit Benzaldehyd.

10 g Nitril und 4.8 g Benzaldehyd wurden in Alkohol gelöst und diese Lösung mit 2.4 g Kali in der Schüttelmaschine geschüttelt. Der nach Verlauf einiger Stunden gebildete gelbe Körper wurde abgesaugt, mit Alkohol gedeckt und mit heißem Wasser gewaschen. Aus Alkohol krystallisiert er in gelben Nadeln vom Schmp. 138°.

Die Spaltung dieses μ,N-Diphenyl-α-cyan-β,γ-Benzodihydrometoxazins liefert Benzaldehyd und das salzsaure Salz des o-Oxybenzylanilin-carbonamids, welches schon bei der Spaltung der Schwabschen Verbindung erhalten wurde.

0.1199 g Sbst.: 0.3569 g CO_2, 0.0556 g H_2O. — 0.1117 g Sbst.: 9.4 ccm N (21.5°, 722.5 mm). — 0.1830 g Sbst.: 14.8 ccm N (16.2°, 720 mm).
$C_{21}H_{16}N_2O$. Ber. C 80.77, H 5.13, N 8.97.
Gef. » 81.19, » 5.18, » 9.09, 8.87.

Über eine dem Hydrocyan-salicyliden-anilin isomere Verbindung.

Auf S. 2277 wurde erwähnt, daß bei der Einwirkung von Cyankalium auf Salicyliden-anilin im Verhältnis 1 : 1 ein gelbes Produkt entsteht, welches zwischen 135—137° unter Blausäure-Abspaltung schmilzt.

Zu seiner Darstellung wurden 10 g Salicyliden-anilin (1 Mol.) in konzentrierter alkoholischer Lösung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 3.4 g Cyankalium (etwas über 1 Mol.) kräftig geschüttelt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein gelbes, krystallinisches Produkt ab, das man absaugt, mit wenig Alkohol deckt und mit kaltem Wasser vollends auswäscht. Ausbeute 8—9 g. Es ist in Alkohol, Benzol, Essigäther, Aceton leicht löslich. Aus Benzol krystallisiert es in derben, längsgestreiften Prismen.

0.1973 g Sbst.: 0.5453 g CO_2, 0.1008 g H_2O. — 0.1875 g Sbst.: 0.5202 g CO_2, 0.0936 g H_2O. — 0.1958 g Sbst.: 22.4 ccm N (19°, 714.3 mm). — 0.2264 g Sbst.: 25.6 ccm N (19°, 714 mm).

$C_{14}H_{12}N_2O$. Ber. C 75.00, H 5.35, N 12.50.
Gef. » 75.37, 75.66, » 5.71, 5.58, » 12.57, 12.42.

1.4012 g Sbst. in 27.5 g Benzol erhöhten den Siedepunkt um 0.645°. — 1.1628 g Sbst. in 23.94 g Benzol erhöhten den Siedepunkt um 0.65°. — 0.1550 g Sbst. in 25.8 g Benzol erniedrigten den Gefrierpunkt um 0.145°.

Mol.-Gew. Ber. 224. Gef. 211, 200, 207.

Es liegt also eine Substanz vor, deren prozentische Zusammensetzung und Molekulargröße mit der des Hydrocyan-salicyliden-anilins übereinstimmt.

Außer in der angegebenen Weise entsteht das gelbe Produkt noch auf verschiedenen anderen Wegen:

W. v. Miller und Plöchl[1]) erhielten durch Kondensation von Benzaldehyd, Benzyliden-anilin und Cyankalium die schon erwähnten, von ihnen für substituierte Säureamide von der Konstitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.NH.C_6H_5 \\ \quad\;\; \dot{O}C.N{:}CH.C_6H_5 \end{array}$$

gehaltenen Körper; ferner bei Anwendung von Benzaldehyd, Hydrocyan-benzyliden-anilin und Cyankalium eine Verbindung, der sie die Konstitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.NH.C_6H_5 \\ \quad\;\; NC.\dot{C}(OH).N{:}CH.C_6H_5 \end{array}$$

beilegten.

Bringt man Benzylidenanilin, Hydrocyanbenzylidenanilin und Cyankalium in Reaktion, so entsteht nach Flessa[2]) μ-Cyanhydrobenzoindianilid:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.NH.C_6H_5 \\ C_6H_5.\dot{C}(CN).NH.C_6H_5. \end{array}$$

---

[1]) Diese Berichte **29**, 1732 und 1738 [1896].

[2]) Flessa, Dissertation, S. 18.

Das gleiche Produkt erhielt Bernhard[1]) durch Kondensation von Benzaldehyd, Anilin und Cyankalium.

Überträgt man diese Kondensationsversuche auf die entsprechenden Abkömmlinge des Salicylaldehyds, so bildet sich in allen Fällen das gelbe Produkt vom Schmp. 135—137°.

Bei Ausführung der Reaktion nach Bernhard muß auf 1 Mol. Aldehyd, 1 Mol. Anilin und mindestens 1 Mol. Cyankalium einwirken; denn bei Änderung des molekularen Verhältnisses zwischen Anilin und Salicylaldehyd und bei Anwendung geringerer Cyankalium-Mengen entsteht die Schwabsche Verbindung.

Das gelbe Produkt steht zum Hydrocyan-salicyliden-anilin in nahen Beziehungen. Beim Schütteln seiner alkoholischen Lösung mit der molekularen Menge Salicylaldehyd und alkoholischem Kali schied sich wie bei Anwendung von Hydrocyan-salicyliden-anilin das Schwabsche Produkt ab. Mit Benzaldehyd kondensiert sich der gelbe Körper unter dem Einfluß von alkoholischem Kali zum μ,*N*-Diphenyl-α-cyan-β,γ-Benzo-dihydrometoxazin. Beim Schütteln der ätherischen Lösung des gelben Produktes mit konzentrierter Salzsäure bildet sich fast glatt das salzsaure Salz des *o*-Oxybenzylanilin-carbonamids.

Besonders deutlich treten die nahen Beziehungen des gelben Körpers und des Hydrocyan-salicyliden-anilins dadurch hervor, daß es gelingt, das letztere quantitativ in das gelbe Isomere überzuführen. Die Isomerisation gelang mit Cyankalium, Kaliumcarbonat und Natriumäthylat.

5 g Hydrocyan-salicyliden-anilin wurden in alkoholischer Lösung mit 1.5 g Cyankalium geschüttelt. Die zunächst fast farblose Lösung wird allmählich gelb bezw. gelbrot und scheidet nach einiger Zeit das gelbe Produkt ab. Ganz ebenso sind die Erscheinungen bei Anwendung von Kaliumcarbonat. Bei Anwendung einer alkoholischen Natriumäthylatlösung genügt schon der Zusatz einiger Tropfen, um 5 g Hydrocyan-salicyliden-anilin in das isomere gelbe Produkt überzuführen.

Die Versuche, die gelbe Verbindung in das Hydrocyan-salicyliden-anilin zurückzuverwandeln, konnten nicht verwirklicht werden. Von Bedeutung ist es ferner, daß es auch nie gelang, das benzoylierte Hydrocyan-salicyliden-anilin in ein der gelben Verbindung analoges Produkt überzuführen.

Diese Tatsache spricht dafür, daß bei der Umwandlung des Hydrocyan-salicyliden-anilins in sein gelbes Isomere die Hydroxylgruppe eine Rolle spielt. Die bis jetzt aufgefundenen Beziehungen

---

[1]) Bernhard, Dissertation, S. 10.

zwischen den beiden Isomeren lassen aber eine endgültige Aufstellung einer Strukturformel für das gelbe Produkt noch nicht zu.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Anhang.

Über ein aus Salicylaldehyd, Anilin und Cyankalium in der Hitze entstehendes Kondensationsprodukt.

Bernhard[1]) hat beobachtet, daß bei der Darstellung der Schwabschen Verbindung sich aus der Mutterlauge dieser Substanz bei längerem Stehen dunkelrote Krystalle vom Schmp. 258° abscheiden.

Das nähere Studium der Bildungsweise dieses Körpers ergab, daß er nach sämtlichen Methoden, die zur Schwabschen Verbindung und dem gelben Isomeren des Hydrocyan-salicyliden-anilins führen, in mehr oder weniger großer Menge entsteht, wenn die Kondensation unter längerem Kochen am Rückflußkühler ausgeführt wird.

In guter Ausbeute gewinnt man den Körper durch 2—3-stündiges Erhitzen von 10 g Salicylaldehyd und 8 g Anilin mit 2.5 g Cyankalium in alkoholischer Lösung. Die zuerst gelbrote Lösung färbt sich unter Auftreten von Ammoniak und Isonitril-Geruch allmählich dunkel und scheidet innerhalb 2—3 Tagen ein schmutzig rotes, krystallinisches Produkt aus, das abgesaugt, mit Alkohol gedeckt und dann mit heißem Wasser gewaschen wird. In Alkohol, Äther, Essigäther ist es sehr schwer löslich, leicht in Pyridin. Aus letzterem krystallisiert es in zwei verschiedenen Krystallformen. Aus einer konzentrierten Lösung scheiden sich in der Hauptsache augitähnliche Prismen neben büschelförmig verwachsenen Nadeln ab; aus der mit Wasser verdünnten Lösung fällt der Körper hauptsächlich in Nadeln aus. In manchen Fällen wurde nur eine der beiden Ausbildungsformen erhalten. Prismen und Nadeln hatten den gleichen Schmelzpunkt und lieferten die gleichen Analysenresultate.

Nadeln: 0.1397 g Sbst.: 0.3861 g CO_2, 0.0552 g H_2O. — 0.1973 g Sbst.: 14.3 ccm N (18°, 716 mm).

Prismen: 0.1810 g Sbst.: 0.4987 g CO_2, 0.0677 g H_2O. — 0.2199 g Sbst.: 15.8 ccm N (18.3°, 717 mm).

Gef. C 75.38, 75.14, H 4.42, 4.18, N 8.01, 7.94.

0.3098 g Sbst., gelöst in 20.9 g Benzol, erhöhten den Siedepunkt um 0.130°. — 0.3145 g Sbst. in 20.08 g Benzol erhöhten den Siedepunkt um 0.135°. — 0.3129 g Sbst. in 21.84 g Benzol erhöhten den Siedepunkt um 0.125°.

Mol.-Gew. Gef. 304, 310, 306.

---

[1]) Bernhard, Dissertation, S. 20.

Das rote Produkt zeichnet sich durch seine große Beständigkeit gegen Hitze und gegen Säuren aus. Durch Kochen mit verdünnten Ätzalkalien wird es aber leicht zersetzt, wobei Anilin nachgewiesen werden konnte. Bei der Zinkstaub-Destillation entsteht in der Hauptsache Anilin.

Acetylderivat: 3 g des Produktes wurden in Essigsäureanhydrid gelöst und die Acetylierung unter Zugabe eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure herbeigeführt. Das gelbgrün fluoreszierende Gemisch wurde dann in verdünnte Natronlauge gegossen und das abgeschiedene Harz mit Wasser verrieben, wobei ein krystallinisches Produkt erhalten wurde. Aus Alkohol krystallisiert es in seidenglänzenden hellgelben Nadeln vom Schmp. 195°.

0.1573 g Sbst.: 0.4211 g CO_2, 0.0638 g H_2O. — 0.1462 g Sbst.: 0.3901 g CO_2, 0.0587 g H_2O. — 0.1753 g Sbst.: 11.45 ccm N (18°, 717.3 mm). — 0.1737 g Sbst.: 11.40 ccm N (18.6°, 714 mm).

Gef. C 73.01, 72.77, H 4.54, 4.49, N 7.23, 7.22.

Benzoylderivat: Die Benzoylierung wurde durch 1-stündiges Kochen des roten Körpers mit Benzoylchlorid am Rückflußkühler bewerkstelligt. Aus Amylalkohol krystallisiert es in gelbbraunen, mikroskopisch kleinen, verwachsenen Gebilden vom Schmp. 227°.

0.1782 g Sbst.: 0.4963 g CO_2, 0.0691 g H_2O. — 0.1913 g Sbst.: 0.5350 g CO_2, 0.0715 g H_2O. — 0.2273 g Sbst.: 12.8 ccm N (19°, 696.7 mm).

Gef. C 75.96, 76.27, H 4.34, 4.18, N 6.03.

Aus den Analysen des Acetyl- und Benzoylderivats geht hervor, daß wahrscheinlich nur eine acylierfähige Gruppe im roten Körper vorhanden ist.

Die Untersuchung des Produktes wird fortgesetzt.

---

362. A. Werner: Zur Kenntnis der Verbindungen des Chroms. VIII. Über Triammin-chromsalze.

(Eingegangen am 1. Juli 1910.)

Ich habe früher nachgewiesen, daß sich vom Trichlor-triamminkobalt, $(NH_3)_3CoCl_3$, drei verschiedene Hydrate ableiten, denen folgende empirische Formeln, $(NH_3)_3CoCl_3 + 1H_2O$, $(NH_3)_3CrCl_3 + 2H_2O$ und $(NH_3)_3CoCl_3 + 3H_2O$ und folgende Konstitutionsformeln zukommen:

$$\left[Cl_2Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl;\quad \left[ClCo\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl_2 \text{ und } \left[Co\begin{matrix}(OH_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl_3.$$

Die erste Verbindung enthält ein, die zweite zwei und die dritte drei ionogen gebundene Chloratome. Unter Berücksichtigung der Stabilität der Aquochromsalze durfte man erwarten, daß die diesen Kobaltverbindungen entsprechenden Verbindungstypen in der Chromreihe wesentlich beständiger sein würden. Wir haben deshalb ihre

Darstellung versucht und dabei gefunden, daß nicht nur sämtliche Chlorverbindungen der Übergangsreihe:

$$Cl_3Cr(NH_3)_3,\quad \left[Cl_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl,$$

$$\left[ClCr\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl_2 \text{ und } \left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl_3,$$

dargestellt werden können, sondern auch folgende Bromverbindungen:

$$\left[Br_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Br,\quad \left[BrCr\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Br_2 \text{ und } \left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Br_3.$$

Ein Teil dieser Untersuchung ist gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Sch. Guralski[1]), der andere mit meinem Assistenten, Hrn. Dr. M. Feinberg, durchgeführt worden. Beiden Herren spreche ich für ihre Mitarbeit meinen besten Dank aus.

Die ersten Triammin-chromsalze habe ich in einer früheren Mitteilung[2]) beschrieben, nämlich die folgenden:

$$\left[Cl_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl,\quad \left[Cl_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]J,\quad \left[Cl_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]NO_3,$$

$$\left[Cl_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]_2SO_4,\quad \left[HO.Cr\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]J_2 + 1\,H_2O,\quad \left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Br_3.$$

Später sind dann von E. H. Riesenfeld und F. Seemann[3]) folgende Salze dargestellt worden: $\left[Cl_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl$, identisch mit einer von mir zuerst dargestellten Verbindung, und zwei damit isomere Chloride, ein grünes und ein graues.

Ferner: $\left[ClCr\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl_2,\quad \left[ClCr\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]SO_4,$

$$\left[O_3N.Cr\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right](NO_3)_2,\quad \left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl_3,\quad \left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cl_2\\NO_3\end{matrix}.$$

Im experimentellen Teil dieser Abhandlung wird über die Darstellung und die Eigenschaften von folgender Reihe von Verbindungen das Nähere mitgeteilt:

$$Cl_3Cr(NH_3)_3,\quad \left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl_3,\quad \left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cl_2\\NO_3\end{matrix},\quad \left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right](ClO_4)_3.$$

$$\left[Br_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Br,\quad \left[Br_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]J,\quad \left[Br_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]NO_3,$$

$$\left[Br_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]_2SO_4,\quad \left[Br_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]SCN,\quad \left[BrCr\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Br_2,$$

$$\left[BrCr\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl_2,\quad \left[BrCr\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]SO_4.$$

[1]) Sch. Guralski, Über Di- und Triamminchromisalze, Inauguraldissertation, Zürich 1909.

[2]) Diese Berichte **39**, 2656 [1906]. [3]) Diese Berichte **42**, 4222 [1909].

Über die den oben hervorgehobenen Hydrat-Reihen zugehörigen Verbindungen ist Folgendes zu bemerken:

Von den Chlorverbindungen entsteht das anhydrische $(NH_3)_3CrCl_3$ bei längerer Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Triamminchromtetroxyd. Es hat grünlich dunkelblaue Farbe und ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Durch diese Eigenschaften erinnert es sehr an das Trichloro-triammin-kobalt. Das Dichloro-aquo-triammin-chromchlorid, $\left[Cl_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl$, und die von ihm derivierenden Salze von der allgemeinen Formel: $\left[Cl_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X$, habe ich schon beschrieben und die Übereinstimmung ihrer Eigenschaften mit denjenigen der Triammin-kobaltsalze hervorgehoben.

Von E. H. Riesenfeld und F. Seemann ist das Chloro-diaquo-triammin-chromchlorid erhalten worden, und sie haben dadurch, daß sie aus diesem Chlorid das zugehörige Sulfat darstellen konnten, den Beweis erbracht, daß das Chlorid zwei ionogen gebundene Chloratome enthält. Auch das Triaquo-triammin-chromchlorid haben sie gewonnen. Wir haben dieses Salz ebenfalls auf anderem Wege dargestellt und aus ihm die für die Triaquoreihe charakteristischen beiden Salze,

Chloridnitrat, $\left[(H_3N)_3Cr(OH_2)_3\right]\begin{matrix}NO_3\\Cl_2\end{matrix}$,

und Perchlorat, $[(H_3N)_3Cr(OH_2)_3](ClO_4)_3$,

erhalten. Die bromhaltigen Verbindungen sind aus Triammin-chromtetroxyd durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure dargestellt worden. Das Dibromo-aquo-triammin-chrombromid, $\left[Br_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Br$, und die ihm entsprechenden Salze von der Formel: $\left[Br_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X$, haben intensiv grüne Farbe und stimmen darin mit den Salzen der Dichloro- und Dibromo-diäthylendiamin-chrom-Reihen, $[Cl_2Cren_2]X$ und $[Br_2Cren_2]Br$, überein. Es ist dies darum bemerkenswert, weil die Salze der Dichloro-Reihe $\left[Cl_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X$ blau sind. Da dieser auffallende Farbenunterschied möglicherweise dadurch bedingt sein konnte, daß die blauen Dichlorosalze der stereoisomeren Gruppe der Violeosalze angehörten, haben wir das grüne Dibromobromid mit Silbernitrat in Triaquo-triammin-chromnitrat, $\left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right](NO_3)_3$, und dieses mit Salzsäure in Dichlorosalz übergeführt. Es wurden hierbei jedoch nur die Salze der schon bekannten Dichloro-Reihe erhalten, so daß es wahrscheinlich ist, daß die blauen Dichloro-aquo-triamminsalze trotz ihrer abweichenden Farbe zu den Praseosalzen, also zur 1.6-Reihe gehören.

Das Bromo-diaquo-triammin-chrombromid hat rotviolette Farbe. Wir haben außer dem Bromid noch das Chlorid und das Sulfat dargestellt, die ebenfalls violett sind. Die Umsetzung des Chlorids in das Sulfat geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\left[\mathrm{Br\,Cr}\begin{matrix}(\mathrm{OH_2})_2\\(\mathrm{NH_3})_3\end{matrix}\right]\mathrm{Cl_2} + \mathrm{H_2SO_4} = 2\,\mathrm{HCl} + \left[\mathrm{Br\,Cr}\begin{matrix}(\mathrm{OH_2})_2\\(\mathrm{NH_3})_3\end{matrix}\right]\mathrm{SO_4},$$

womit bewiesen wird, daß das Brom nichtionogen gebunden ist, während sich die beiden Chloratome in ionogener Bindung befinden. Das rosafarbige Triaquo-triammin-chrombromid, $\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}(\mathrm{OH_2})_3\\(\mathrm{NH_3})_3\end{matrix}\right]\mathrm{Br_3}$, ist früher schon beschrieben worden. Die Versuche, auch das Tribromotriammin-chrom, $(\mathrm{NH_3})_3\mathrm{CrBr_3}$, zu isolieren, haben bis jetzt kein positives Resultat ergeben. Wir müssen uns somit in der Bromreihe vorderhand mit der Kenntnis der drei Hydrate:

$$\left[\mathrm{Br_2Cr}\begin{matrix}\mathrm{OH_2}\\(\mathrm{NH_3})_3\end{matrix}\right]\mathrm{Br},\ \left[\mathrm{Br\,Cr}\begin{matrix}(\mathrm{OH_2})_2\\(\mathrm{NH_3})_3\end{matrix}\right]\mathrm{Br_2}\quad\text{und}\quad\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}(\mathrm{OH_2})_3\\(\mathrm{NH_3})_3\end{matrix}\right]\mathrm{Br_3},$$

begnügen.

Experimenteller Teil.

Zur schnellen Darstellung größerer Mengen von Triamminchromtetroxyd, das als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Triammin-chromsalze dient, haben wir ein einfaches Verfahren ausgearbeitet, welches auf der Beobachtung beruht, daß sich diese Verbindung bei der Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf Pyridin-perchromat in guter Ausbeute bildet. Folgende Versuchsanordnung führt rasch zum Ziel:

30 g Chromsäure werden in 300 ccm Wasser gelöst, stark abgekühlt und mit 300 ccm Pyridin versetzt. Nach $^1/_2$-stündigem Stehen im Kältegemisch setzt man 750 ccm Wasserstoffsuperoxyd (3 %) auf einmal unter Umrühren zu. Der dicke Brei von Pyridinperchromat, der sich sofort abscheidet, wird auf der Nutsche abgezogen und mit Wasser sorgfältig ausgewaschen. Das noch feuchte Salz wird dann in nicht zu großen Stücken in 90 ccm gut abgekühltes 25-prozentiges Ammoniak unter Umrühren eingetragen und die ammoniakalische Reaktionsflüssigkeit etwa 10 Minuten im Eis stehen gelassen. Dann wird das abgeschiedene Triammin-chromtetroxyd abgezogen und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute $7^1/_2$ g.

Trichloro-triammin-chrom, $(\mathrm{NH_3})_3\mathrm{CrCl_3}$.

5 g Triammin-chromtetroxyd werden in 50 ccm gut gekühlte, konzentrierte Salzsäure unter beständigem Umrühren eingetragen und der entstandene grau- bis blaugrüne Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat

läßt man ein bis zwei Tage stehen, wobei es reichliche Mengen von Salz abscheidet. Dieses Salz wird abfiltriert und auf dem Filter so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser farblos abläuft. Hierauf wird es durch Waschen mit Alkohol und Äther getrocknet.

0.1336 g Sbst.: 0.0478 g Cr_2O_3. — 0.1328 g Sbst.: 0.2722 g AgCl.

$CrN_3H_9Cl_3$. Ber. Cr 24.87, Cl 50.88.
Gef. » 24.5, » 50.67.

Die Verbindung hat in großkrystallinischem Zustand eine intensiv blaue Farbe mit schwach grünlichem Stich, in fein verteiltem Zustande ist sie grünlichblau. In kaltem Wasser ist das Salz unlöslich, in warmem löst es sich mit blauer Farbe, und aus dieser Lösung entstehen mit den geeigneten Fällungsmitteln Dichloro-aquo-triamminchromisalze.

Aus dem Waschwasser erhält man beim Einleiten von Chlorwasserstoff Dichloro-aquo-triammin-chromchlorid.

Der grau- bis blaugrüne Niederschlag, der sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Triammin-chromtetroxyd abscheidet, besteht wahrscheinlich aus Dichloro-aquo-triammin-chromchlorid und unreinem Trichloro-triammin-chrom. Beim Erwärmen mit Wasser löst er sich unter Bildung der blauen Lösung von Dichloro-aquo-triammin-chromchlorid.

Triaquo-triammin-chromchlorid, $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_3\\(OH_2)_3\end{matrix}\right]Cl_3$.

1 g Dichloro-aquo-triammin-chromchlorid wird mit einem Gemisch von 8 ccm Wasser und 5 ccm Pyridin überschichtet, wobei es sich innerhalb kurzer Zeit (5 Minuten) mit violettbrauner Farbe auflöst. Die filtrierte Lösung wird so lange mit festem Jodkalium versetzt, bis sich das Hydroxojodid abgeschieden hat. (Ausbeute 0.7 g.)

Das Jodid wird in kleinen Portionen mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure verrieben, das gebildete Chlorid in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen bei 0° gesättigter Salzsäure versetzt.

Nach kurzer Zeit scheidet sich dann ein krystallinischer, braunroter Niederschlag ab, der von der Flüssigkeit getrennt und mit Äther säurefrei gewaschen wird.

Das Salz ist sehr hygroskopisch und darf deshalb nicht an freier Luft aufbewahrt werden.

Aus 1 g Hydroxojodid werden 0.3 g Chlorid erhalten. Für das über Phosphorpentoxyd kurz getrocknete Salz wurden folgende Analysenwerte erhalten:

0.1210 g Sbst.: 0.0350 g Cr_2O_3. — 0.0810 g Sbst.: 0.0235 g Cr_2O_3. — 0.1120 g Sbst.: 0.1830 g AgCl. — 0.512 g Sbst.: 0.0840 g AgCl. — 0.1105 g Sbst.: 20.3 ccm N (23°, 725 mm).

$CrN_3H_{15}O_3Cl_3$. Ber. Cr 19.76, Cl 40.33, N 19.74.
Gef. » 19.57, 19.85, » 40.04, 40.56, » 19.72.

Dasselbe Chlorid wurde nach einer der Riesenfeldschen vollkommen entsprechenden Methode erhalten. 5 g Triammin-chromtetroxyd wurden in 30 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 4) unter Kühlung eingetragen und die Lösung dann unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt. Das Chlorid schied sich als rote Krystallmasse aus, die durch Abgießen von der Säure getrennt und auf der Tonplatte von anhaftender Mutterlauge befreit wurde. Durch Auflösen in Wasser und Sättigen der Lösung mit Salzsäuregas wurde das Salz umgefällt.

0.1317 g Sbst.: 0.0381 g Cr_2O_3. — 0.1323 g Sbst.: 0.2155 g AgCl.

$CrN_3H_{15}O_3Cl_3$. Ber. Cr 19.76, Cl 40.33.
Gef. » 19.81, » 40.26.

Durch Versetzen einer gut gekühlten, konzentrierten Lösung des Chlorids mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure wurde das Chloridnitrat, $[(H_2O)_3Cr(NH_3)_3]Cl_2NO_3$, erhalten.

0.1118 g Sbst.: 0.0298 g Cr_2O_3. — 0.0768 g Sbst.: 0.0198 g Cr_2O_3. — 0.1150 g Sbst.: 0.1125 g AgCl. — 0.1053 g Sbst.: 0.1030 g AgCl. — 0.1003 g Sbst.: 18 ccm N (20°, 732 mm).

$CrN_4H_{15}O_6Cl_2$. Ber. Cr 17.93, Cl 24.48, N 19.91.
Gef. » 17.68, 17.68, » 24.19, 24.18, » 19.75.

Läßt man das Triaquo-triammin-chromchlorid längere Zeit über Phosphorpentoxyd stehen, so verliert es Wasser und verwandelt sich in ein dunkelgrünes, in Wasser unlösliches Salz, dessen Untersuchung noch aussteht.

Triaquo-triammin-chromperchlorat, $\left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right](ClO_4)_3$.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung des Chlorids mit käuflicher Überchlorsäure, so erstarrt sie sofort zu einem Brei blättriger Krystalle des blaßroten Perchlorats. Das Salz ist sofort rein und wird durch Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther von der Mutterlauge befreit. Es ist sehr hygroskopisch und auch in Alkohol leicht löslich. Aus $1^1/_2$ g Chlorid wurden $1^1/_2$ g Perchlorat erhalten.

0.1302 g Sbst.: 0.0212 g Cr_2O_3. — 0.1233 g Sbst.: 0.1148 g AgCl.

$CrN_3H_{15}O_{15}Cl_3$. Ber. Cr 11.44, Cl 23.34.
Gef. » 11.15, » 23.02.

Dibromo-aquo-triammin-chromisalze.

Bromid, $\left[Br_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Br$.

In 50 g gut gekühlte Bromwasserstoffsäure (1.49) trägt man langsam 5 g Triammin-chromtetroxyd ein. Es löst sich unter starker

Gasentwicklung und unter Bildung von Bromdämpfen. Sobald alles Salz in Lösung gegangen ist, versetzt man die Lösung unter guter Kühlung mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Nach einiger Zeit scheidet sich dann ein reichlicher Niederschlag des grünen Bromids aus. Er wird auf der Nutsche von der stark sauren Lösung getrennt, in möglichst wenig Wasser aufgenommen und die rasch filtrierte, grüne Lösung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure gefällt.

Das so gewonnene Bromid hat intensiv grüne Farbe und ist kleinkrystallinisch. Zur Analyse wurde es mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschen.

0.1200 g Sbst.: 0.0248 g Cr_2O_3. — 0.1156 g Sbst.: 0.0243 g Cr_2O_3. — 0.1050 g Sbst.: 0.1632 g AgBr. — 0.1123 g Sbst.: 0.1758 g AgBr. — 0.1010 g Sbst.: 10.6 ccm N (21°, 724 mm). — 0.1215 g Sbst.: 12.6 ccm N (21°, 736 mm).

$CrN_3H_{11}OBr_3$.	Ber. Cr 14.40,	Br 66.47,	N 11.63.
	Gef. » 14.14, 14.32,	» 66.14, 66.61,	» 11.36, 11.43.

In Wasser löst sich das Salz mit grüner Farbe, die ziemlich rasch in blaurot übergeht.

Jodid, $\left[Br_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]J$.

Gibt man in eine frisch bereitete kalte Lösung des Bromids einige Krystalle von Jodkalium, so scheidet sich das Jodid als grünes, krystallinisches Pulver aus. Das abfiltrierte und mit Alkohol und Äther gewaschene Salz wurde über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

0.1122 g Sbst.: 0.0205 g Cr_2O_3. — 0.1553 g Sbst.: 0.0280 g Cr_2O_3. — 0.1769 g Sbst.: 0.2650 g Halogensilber (0.1630 g AgBr, 0.1020 g AgJ). — 0.1232 g Sbst.: 0.1840 g Halogensilber (0.1134 g AgBr und 0.0706 g AgJ).

$CrN_3H_{11}OBr_2J$.	Ber. Cr 12.75,	Br 39.21,	J 31.10.
	Gef. » 12.50, 12.34,	» 39.22, 39.18,	» 31.15, 30.96.

In Wasser ist das Jodid schwer löslich.

Rhodanat, $\left[Br_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]SCN$.

Aus einer frisch bereiteten Lösung des Bromids scheidet sich das Rhodanat auf Zusatz von Rhodankalium als kleinkrystallinischer, grüner Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wird.

Über Schwefelsäure getrocknetes Salz ergab bei der Analyse folgende Werte:

0.1819 g Sbst.: 0.0412 g Cr_2O_3. — 0.1512 g Sbst.: 0.0339 g Cr_2O_3. — 0.1262 g Sbst.: 0.1400 g AgBr. — 0.1262 g Sbst.: 0.0906 g $BaSO_4$. — 0.1244 g Sbst.: 0.1372 g AgBr. — 0.1244 g Sbst.: 0.0864 g $BaSO_4$.

$CrN_4CH_{11}SOBr_2$.	Ber. Cr 15.34,	Br 47.18,	S 9.44.
	Gef. » 15.47, 15.77,	» 47.21, 46.93,	» 9.86, 9.52.

Nitrat, $\left[Br_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]NO_3$.

Das Salz entsteht durch Fällung einer kalten, frisch bereiteten Lösung des Bromids mit wenig konzentrierter Salpetersäure. Es scheidet sich in kleinen, grünen Kryställchen aus, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, ergab es folgende Analysendaten:

0.1202 g Sbst.: 0.0263 g Cr_2O_3. — 0.1310 g Sbst.: 0.0287 g Cr_2O_3. — 0.1235 g Sbst.: 0.1347 g AgBr. — 0.1254 g Sbst.: 0.1370 g AgBr. — 0.1274 g Sbst.: 19.1 ccm N (23°, 725 mm).

$CrN_4H_{11}O_4Br_2$. Ber. Cr 15.16, Br 46.63, N 16.33.
Gef. » 14.97, 14.99, » 46.41, 46.49, » 16.09.

Sulfat, $\left[Br_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]_2SO_4$.

Das Sulfat scheidet sich in dunkelgrünen, kleinen Kryställchen aus, wenn eine konzentrierte, frisch bereitete Lösung des Bromids mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt wird.

Das mit Alkohol und Äther gewaschene und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknete Salz ergab folgende Analysendaten:

0.1396 g Sbst.: 0.0324 g Cr_2O_3. — 0.1256 g Sbst.: 0.0288 g Cr_2O_3. — 0.1342 g Sbst : 0.1525 g AgBr. — 0.1342 g Sbst.: 0.0451 g $BaSO_4$. — 0.1320 g Sbst.: 15.7 ccm N (21°, 724 mm).

$Cr_2N_6H_{22}SO_6Br_2$. Ber. Cr 15.80, Br 48.6, S 4.86, N 12.76.
Gef. » 15.88, 15.68, » 48.36, » 4.6, » 12.88.

Umwandlung von Dibromo-aquo-triammin-chromibromid in Dichloro-aquo-triammin-chrominitrat.

Eine konzentrierte Lösung des Dibromobromids wurde mit der berechneten Menge einer konzentrierten Silbernitratlösung versetzt, vom ausgeschiedenen Bromsilber abfiltriert und dann mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dabei schied sich ein Salz aus, dessen wäßrige Lösung, mit Salpetersäure versetzt, das charakteristische, graublaue Nitrat der Dichloro-aquo-triammin-chrom-Reihe abschied.

0.1335 g Sbst.: 0.0399 g Cr_2O_3. — 0.1106 g Sbst.: 0.0328 g Cr_2O_3. — 0.1088 g Sbst.: 0.1240 g AgCl. — 0.1173 g Sbst.: 0.1334 g AgCl.

Ber. Cr 20.48, Cl 27.95.
Gef. » 20.45, 20.29, » 28.18, 28.13.

Bromo-diaquo-triammin-chromisalze.

In 50 g in einem Erlenmeyer von $^1/_4$ l befindliche abgekühlte Bromwasserstoffsäure (1.49) werden 5 g Triammin-chromtetroxyd eingetragen, die sich unter starker Gasentwicklung auflösen. Ist alles eingetragen, so erhitzt man die bromwasserstoffsaure Lösung auf freier

Flamme zum Kochen, bis keine Brom-Dämpfe, sondern nur schwach gelblich gefärbte Bromwasserstoff-Dämpfe entweichen. Ist dies der Fall, so kühlt man die Lösung ab und setzt ihr unter guter Kühlung 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu. Dabei scheidet sich ein kleinkrystallinisches, braunes bis braunrotes Krystallpulver aus, das man über Glaswolle abzieht. Man erhält etwa 2.5 g davon, und es dient als Ausgangsprodukt für die Darstellung der im Folgenden beschriebenen Bromo-diaquo-triammin-chromisalze [1]).

Bromid $\left[BrCr\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Br_2$.

Das nach der soeben beschriebenen Methode dargestellte, braunrote Krystallpulver wird in möglichst wenig Wasser gelöst und die rasch filtrierte Lösung mit rauchender Bromwasserstoffsäure versetzt. Dabei scheidet sich das Bromo-diaquo-triammin-chromibromid in rotvioletten Krystallen aus, die abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Zur Analyse wurde das Salz über Phosphorpentoxyd im Exsiccator getrocknet.

0.1548 g Sbst.: 0.0314 g Cr_2O_3. — 0.1820 g Sbst.: 0.0308 g Cr_2O_3. — 0.1302 g Sbst.: 0.1924 g AgBr. — 0.1786 g Sbst.: 0.2656 g AgBr. — 0.1407 g Sbst.: 14.9 ccm N (23°, 724 mm). — 0.1356 g Sbst.: 13.9 ccm N (21°, 730 mm).

$CrN_3H_{13}O_2Br_3$. Ber. Cr 13.72, Br 63.31, N 11.08.
Gef. » 13.83, 13.87, » 62,89, 63.32, » 11.35, 11.19.

In Wasser ist das Bromid leicht löslich mit bläulichroter Farbe.

Chlorid, $\left[BrCr\begin{matrix}(OH_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl_2$.

Bromo-diaquo-triammin-chromibromid wird in möglichst wenig kaltem Wasser aufgelöst und die filtrierte Lösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wird noch einmal aus wäßriger Lösung mit konzentrierter Salzsäure umgefällt. Man erhält ein rotviolettes Krystallpulver, das mit Alkohol und Äther gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet wird.

0.1578 g Sbst.: 0.0410 g Cr_2O_3. — 0.1328 g Sbst.: 0.0346 g Cr_2O_3. — 0.1459 g Sbst.: 0.2329 g Halogensilber (0.1442 g AgCl u. 0.0950 g AgBr). — 0.1203 g Sbst.: 16 ccm N (21°, 724 mm). — 0.1345 g Sbst.: 17.9 ccm N (23°, 724 mm).

---

[1]) Läßt man das Filtrat in der Kälte stehen, so scheidet sich ein grünes, krystallinisches Salz der Dibromo-aquo-triammin-chrom-Reihe aus, das durch Umfällen aus wäßriger Lösung mit Bromwasserstoffsäure sofort reines Dibromo-aquo-triammin-chromibromid liefert.

Sulfat, $\left[BrCr\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]SO_4$.

Das Chlorid der Reihe wird in möglichst wenig Wasser gelöst und die filtrierte Lösung unter Abkühlen mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt.

Das violette Sulfat scheidet sich dann bald aus.

Zur Analyse wurde es über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

0.1589 g Sbst.: 0.0390 g Cr_2O_3. — 0.1231 g Sbst.: 0.0300 g Cr_2O_3. — 0.1392 g Sbst.: 0.0825 g AgBr. — 0.1200 g Sbst.: 0.0706 g AgBr. — 0.1392 g Sbst.: 0.1050 g $BaSO_4$. — 0.1200 g Sbst.: 0.0903 g $BaSO_4$.

$CrN_3H_{13}O_6SBr$.	Ber. Cr 16.51,	Br 25.38,	S 10.16.
	Gef. » 16.80, 16.67,	» 25.22, 25.04,	» 10.25. 10.23.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1910.

---

363. A. E. Arbusow und W. M. Tichwinsky: Über die katalytische Spaltung des Phenylhydrazins durch monohaloide Kupfersalze.

(Eingeg. am 2. Juli 1910; mitget. in der Sitzung von Herrn J. Houben.)

Die katalytische Spaltung des Phenylhydrazins durch einige Salze wurde von Fleming Struthers[1]) beobachtet. Er fand nämlich, daß $Hg(CN)_2$ und auch CuCN das Phenylhydrazin unter Bildung von Zwischenprodukten katalytisch spalten. So gibt das CuCN eine Verbindung von der Zusammensetzung CuCN, $C_6H_5.NH.NH_2$, welche nach der Gleichung:

$$2\,CuCN,\ C_6H_5.NH.NH_2 = 2\,CuCN + NH_3 + N_2 + C_6H_6 + C_6H_5.NH_2$$

zerfällt.

Beim Studium der katalytischen Zersetzung des Phenylhydrazins unter der Wirkung von monohaloiden Kupfersalzen fanden wir, daß CuCl, CuBr und CuJ das Phenylhydrazin nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5.NH.NH_2 + CuHal = 3\,C_6H_5.NH_2 + N_2 + NH_3 + CuHal$$

spalten. In allen Fällen scheinen labile Zwischenprodukte zu entstehen. Eine von diesen Verbindungen wurde von uns rein dargestellt. Beim Erhitzen von 30 g Phenylhydrazin mit 6 g CuJ bis 140—145° findet nämlich eine Auflösung des Kupfersalzes statt. Beim Erkalten scheiden sich blättrige Krystalle aus. Da wir für die Krystalle kein passendes Lösungsmittel auffinden konnten, so

[1]) Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1232.

wurden sie direkt auf einem Porzellanteller abgepreßt und einige Male mit trocknem Benzol gewaschen. Die rein weißen Schüppchen hatten eine Zusammensetzung $CuJ, 2\,C_6H_5.NH.NH_2$.

Die Bestimmung des J ergab folgende Resultate:

0.5273 g Sbst. ergaben 0.3018 g AgJ, d. h. 30.92%, anstatt 31.20% der theoretisch geforderten.

Die Verbindung ist nicht schmelzbar, doch bei ca. 150° fängt sie an, nach der Gleichung:

$$3\,CuJ, 2\,C_6H_5.NH.NH_2 = 6\,C_6H_5.NH_2 + 2\,NH_3 + 2\,N_2 + 3\,CuJ$$

zu zerfallen.

Es wurde auch die relative Zersetzungsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins unter der Wirkung äquimolekularer Mengen von CuCl, CuBr und CuJ unter sonst gleichen Bedingungen untersucht. Die Zersetzung wurde immer bei $t = 150°$ durchgeführt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte nach dem ausgeschiedenen Stickstoff beurteilt werden. Letzterer wurde in einem Meßzylinder gesammelt und das Gasvolumen jede 5 Minuten abgelesen. Obgleich die Untersuchungsmethode eine verhältnismäßig rohe war, wurden dennoch ganz bestimmte Resultate erhalten. Es erwies sich nämlich, daß die stärkste katalytische Wirkung vom Kupferchlorür, die schwächste vom Kupferjodür ausgeübt wird, und das Kupferbromür eine Mittelstellung einnimmt.

Zu Obenstehendem sei noch hinzugefügt, daß, wenn man in einen Probierzylinder 6 g Phenylhydrazin bringt und 1 g CuCl hinzufügt, beim Erhitzen bis zu einer gewissen Temperatur eine so starke Zersetzung des Phenylhydrazins stattfindet, daß eine Explosion entstehen kann, was bei einem unserer Vorversuche auch der Fall war. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Nowo-Alexandria, Gouv. Lublin (Rußland), 18. Juni.

---

364. A. E. Arbusow: Über eine neue Darstellungsmethode von Nitrilen der Fettreihe.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingeg. am 2. Juli 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Obgleich in der Literatur einige allgemeine Darstellungsmethoden von aliphatischen Nitrilen beschrieben sind, so kann doch keine von ihnen als ganz befriedigend bezeichnet werden. Als beste Methode wird die Gewinnung der Nitrile aus Säureamiden durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid anerkannt, doch auch diese ergibt nicht

genügend reine Produkte, was aus der Zusammenstellung der Schmelzpunkte und spezifischen Gewichte der beschriebenen Nitrile leicht zu ersehen ist.

Die Ausarbeitung einer in praktischer Beziehung besseren Methode wäre deshalb sehr erwünscht.

Vom theoretischen Standpunkt aus erscheint die Gewinnung der aliphatischen Nitrile aus den Aldehyd-Phenylhydrazonen sehr verlockend. In der Tat sind die Aldehyd-Hydrazone sozusagen Verbindungen von Nitrilen mit Anilinen.

Die Zersetzung der Hydrazone beim Erhitzen über den Siedepunkt findet nicht statt; viele Hydrazone können, wie bekannt, unzersetzt destilliert werden.

Jedoch bemerkte ich bei der Untersuchung der katalytischen Spaltung der Aldehyd-Hydrazone in Gegenwart von Kupferchlorür, Platinchlorür, Zinkchlorid und anderer Salze immer die Bildung von leicht siedenden, beweglichen Stoffen, welche sich bei näherer Untersuchung als Nitrile der Fettsäuren herausstellten. Das genauere Studium der katalytischen Zersetzung der Aldehyd-Hydrazone zeigte, daß in allen Fällen eine Bildung von Nitrilen stattfindet, wobei die Ausbeute der Nitrile in hohem Grade schwankend ist. Hydrazone mit den kleinsten Fettradikalen liefern sehr wenig Nitrile[1]); bei Hydrazonen mit größeren Radikalen findet die Zersetzung beinahe ausschließlich, sozusagen nach dem Nitril-Typus statt, wobei neben den Nitrilen auch Aniline gebildet werden. So zersetzt sich das Phenylhydrazon des Isovaleraldehyds fast vollständig in Gegenwart von Kupferchlorür nach der Gleichung:

$$C_5H_{10}:N.NH.C_6H_5 = C_6H_5.NH_2 + C_5H_9N.$$

Weiter unten sind die Resultate der katalytischen Spaltung folgender Hydrazone angeführt: der Phenylhydrazone des Isovaleraldehyds, des Isobutyraldehyds und des Önanthols.

Experimenteller Teil.

Die katalytische Spaltung des Isovaleraldehyd-Phenylhydrazons.

Aus dem Isovaleraldehyd wurde auf übliche Weise das Phenylhydrazon mit dem Sdp. 150° (bei 11 mm) gewonnen.

In einen Destillationskolben wurden 54 g Hydrazon und 0.2 g Kupferchlorür gebracht. Beim Erhitzen des Kolbens auf Woodscher

[1]) Die Reaktion verläuft in diesen Fällen unter Bildung von substituierten Indolen und einigen anderen, bisher nicht genauer untersuchten Produkten.

Legierung fand zunächst eine Lösung des Kupferchlorürs statt. Dann, als die Temperatur der Flüssigkeit 180—200° erreicht hatte, begann eine Zersetzung des Hydrazons, wobei in die Vorlage eine bewegliche, leicht siedende Flüssigkeit überging. Nach einiger Zeit hatte sich beinahe die Gesamtmenge des Hydrazons zersetzt. In die Vorlage gingen 44 g eines Gemisches mit dem Sdp. 126—200° über. Im Kolben blieb ein harziger Rest. Beim Fraktionieren der Spaltungsprodukte im Vakuum mit einem Dephlegmator wurde bei p = 18 mm eine farblose Fraktion überdestilliert, Sdp. 56—58° (15 g), dann bei p = 18 mm eine gelbgefärbte Fraktion, Sdp. 82—85° (16 g).

Die nochmals destillierte erste Fraktion siedete unter p = 50 mm bei 52.5—53° und erschien als eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit einem für Nitrile charakteristischen, süßlichen Äthergeruch, welcher gleichzeitig an Aceton und Benzaldehyd erinnerte. Unter gewöhnlichem Druck siedete die Flüssigkeit konstant bei 128.5°.

$$D_0^{20} = 0.7884, \quad D_0^0 = 0.8054.$$

0.1427 g Sbst.: 0.3779 g CO_2, 0.1435 g H_2O.

C_5H_9N. Ber. C 72.29, H 10.84.

Gef. » 72.21, » 11.17.

Die Substanz mit dem Sdp. 128.5° ist also ein Nitril der Isovaleriansäure. Das spezifische Gewicht weicht allerdings von den Angaben Erlenmeyers[1]) ab, doch enthielt sein Nitril höchstwahrscheinlich eine Beimischung von Jodür, was sich schon aus seiner Beschreibung ergibt. Die Ausbeute an chemisch reinem Nitril beträgt ca. 56 % der Theorie.

Die zweite, unter gewöhnlichem Druck überdestillierte Fraktion siedete konstant bei 182—183° und erwies sich sowohl nach dem Siedepunkt, als auch nach den qualitativen Reaktionen als Anilin.

Katalytische Spaltung des Isobutyraldehyd-Phenylhydrazons.

Dieses Hydrazon wurde auf übliche Weise gewonnen und siedete bei 145° unter p = 20 mm.

In einen Destillationskolben wurden 96 g Hydrazon gebracht und 0.2 g Kupferchlorür zugegeben. Zuerst entstand eine fast schwarze Lösung, doch beim Erhitzen des Kolbens ging die schwarze Farbe zuerst in eine braune und schließlich in eine hellgelbe über. Bei 180° begann eine Zersetzung, welche sich durch die Ausscheidung von Ammoniak und das Erscheinen einer leicht beweglichen Flüssigkeit im Kühler kundgab. Als der Kolbeninhalt

[1]) Ann. d. Chem. **160**, 266.

eine Temperatur von 240° erreicht hatte, hörte die Zersetzung auf. In die Vorlage ging bis 150° eine leicht bewegliche Fraktion (19 g) über. Beim nachherigen Destillieren der Zersetzungsprodukte im Vakuum wurden noch zwei Fraktionen isoliert: eine vom Sdp. 86—88° unter p = 20 mm, die andere vom Sdp. 140—160° unter p = 20 mm.

Die leicht bewegliche Fraktion siedete nach mehrmaligem Überdestillieren mit Dephlegmator unter gewöhnlichem Druck konstant bei 103—103.5°. $D_0^{16.25} = 0.7731$.

Obgleich der Siedepunkt dem für Isobutyronitril angegebenen nicht entsprach (107—108°), kann die Bildung dieses Nitrils bei der Spaltung des Isobutyraldehyd-Hydrazons doch kaum bezweifelt werden.

Das wird auch durch die Verseifung des Nitrils bestätigt. Eine kleine Menge des Nitrils wurde mit Baryt verseift, und aus dem Bariumsalz das charakteristische Silbersalz der Isobuttersäure erhalten, welches aus heißem Wasser in glänzenden Blättchen auskrystallisierte.

Die bei 86—88° unter p = 20 mm siedende Fraktion konnte unter gewöhnlichem Druck bei 182—184° destilliert werden und erwies sich, wie zu erwarten stand, als Anilin.

Die Fraktion vom Sdp. 140—160° bei p = 20 mm ist noch nicht näher untersucht worden.

Auf 96 g Hydrazon wurden 15 g reines Nitril erhalten, was ca. 37 % des theoretischen Wertes entspricht.

Die katalytische Spaltuug des Önanthol-Phenylhydrazons.

Aus 15 g Önanthol und 14 g Phenylhydrazin wurde ein Hydrazon vom Sdp. 202.5—203° unter p = 19 mm bereitet. Es wurden 19 g reines Hydrazon erhalten.

Das Hydrazon wurde in einen Kolben unter Zugabe von 0.1 g Kupferchlorür gebracht. Zuerst löste sich das Kupferchlorür unter Bildung einer schwarzbraunen Lösung. Beim Erhitzen bis auf 180° begann die schwarze Färbung allmählich zu verschwinden, und schließlich, als die Zersetzung begann, nahm der Kolbeninhalt eine citronengelbe Farbe an. Bei der Spaltung wurde die Ausscheidung geringer Ammoniak-Mengen bemerkt. Beim Erhitzen des Bades (Woodsche Legierung) auf 200—210° begann eine leicht bewegliche Flüssigkeit, Sdp. ca. 180°, überzudestillieren. Nach beendigter Zersetzung wurde die weitere Destillation der Reaktionsprodukte im Vakuum vorgenommen, wobei bei p = 25 mm und t = 220° einige Gramme einer gelben, dicken, flüssigen Substanz übergingen. Im Destillierkolben blieben ca. 1 g eines rotbraunen Harzes übrig.

Die leichtsiedende Fraktion, Sdp. bis 200°, stellte, wie vorauszusehen war, eine Mischung des Nitrils mit Anilin vor, deshalb wurde sie behufs Trennnng des Nitrils vom Anilin mit einer 10-prozentigen Salzsäurelösung bearbeitet unter der Voraussetzung, daß das Anilin die Hälfte der ganzen

Fraktion ausmachte[1]). Beim Schütteln ging ein Teil des Öls in Lösung über; das übriggebliebene Öl wurde mit Ligroin verdünnt, zweimal mit reinem Wasser gewaschen, abgegossen und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Beim Destillieren ging beinahe alles bei 183—183.5° über. Doch war die Fraktion gelblich, und die Bestimmung der spez. Gew. (D_0^{20} : 0.8774) zeigte, daß noch nicht die ganze Anilin-Menge in Lösung übergegangen war. Darauf wurde das Öl wieder mit einer Salzsäurelösung bearbeitet. Nach dem Trocknen wurde eine Fraktion mit Sdp. 183—183.5° und $D_0^{20} = 0.8433$ erhalten. Nach einer weiteren Bearbeitung wurde ein farbloses Öl vom Sdp. 183—183.5° und $D_0^{20} = 0.8107$ erhalten. Nach Henry beträgt das spez. Gew. des Önanthsäurenitrils $D_0^{20} = 0.8153$. Der Geruch des erhaltenen Nitrils erinnerte in konzentriertem Zustande an Wanzen, in verdünntem an Pelargoniumblätter.

Die Analyse ergab folgende Daten:

0.1849 g lieferten 0.5150 g CO_2, 0.1984 g H_2O.

$C_7H_{13}N$. Ber. C 75 67, H 11.71.
Gef. » 75.95, » 11.92.

Die Analyse spricht ebenfalls dafür, daß die erhaltene Verbindung ein Nitril der Önanthsäure ist. Angesichts der zahlreichen Operationen, denen die Reaktionsprodukte unterworfen wurden, konnte die Ausbeute des Nitrils nicht bestimmt werden; zieht man aber die geringe Menge der Nebenprodukte (höhere Fraktion) in Betracht, so läßt sich eine solche von 60% der theoretischen wohl erwarten.

Auf Grund der wenigen, oben beschriebenen Versuche glaube ich den Schluß ziehen zu dürfen, daß durch katalytische Spaltung der Hydrazone mit Erfolg Alkylcyanide der Fettsäuren (besonders solche mit mehr als vier Kohlenstoffatomen im Molekül) dargestellt werden können.

Bei der Ausführung dieser Arbeit war mir der Assistent unseres Instituts, Hr. W. Tichwinsky, behilflich, wofür ich ihm meinen aufrichtigen Dank ausspreche.

Nowo-Alexandria, Gouv. Lublin, Rußland, 18. Juni.

---

[1]) Die geringe Differenz in den Siedepunkten verhinderte eine Trennung des Nitrils vom Anilin durch Destillation.

365. A. E. Arbusow und W. M. Tichwinsky: Über die Darstellung von substituierten Indolen durch katalytische Spaltung der Arylhydrazone.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 2. Mai 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Die beste und beinahe einzige Methode zur Darstellung von substituierten Indolen ist die von Emil Fischer im Jahre 1886 vorgeschlagene.

Diese besteht, wie bekannt, in der Abspaltung von Ammoniak aus den Aldehyd- und Ketonhydrazonen unter der Wirkung von Zinkchlorid, wobei auf 1 Mol. Hydrazon wenigstens 1 Mol. Zinkchlorid genommen wird.

Auf unseren eigenen Untersuchungen über die katalytische Spaltung des Phenylhydrazins durch monohaloide Kupfersalze fußend und unter Berücksichtigung der Arbeiten von Fleming Struthers[1]), stellten wir es uns zur Aufgabe, die katalytische Wirkung der monohaloiden Kupfersalze (und auch einiger anderer Salze) auf die Hydrazone hauptsächlich der Aldehyde und Ketone zu untersuchen.

Es stellte sich heraus, daß die monohaloiden Salze CuCl, CuBr und auch $PtCl_2$ und $ZnCl_2$ u. a. katalytisch auf die Aldehyd- und Ketonhydrazone wirken, wobei je nach der Konstitution der Hydrazone sehr verschiedene Spaltungstypen beobachtet werden.

Eine katalytische Spaltung nach dem Indol-Typus hin beobachteten wir für folgende Hydrazone: Phenylhydrazon des Methyl-äthylketons und des Propionaldehyds und auch für das Tolylhydrazon des Propionaldehyds.

Experimenteller Teil.

Pr-2.3-Dimethyl-indol.

Das Phenylhydrazon des Methyläthylketons wurde nach den Angaben E. Fischers bereitet. Nach zwei Destillationen im Vakuum war das Hydrazon rein.

In einen Destillierkolben unseres Laboratoriums wurden 50 g Phenylhydrazon und 0.1 g Kupferchlorür gebracht. Beim Erhitzen des Kolbens auf Woodscher Legierung löste sich das Kupferchlorür zuerst im Hydrazon. Dann, als die Temperatur der Flüssigkeit auf 180° stieg (die Thermometerkugel tauchte in die Flüssigkeit), begann eine Zersetzung des Hydrazons unter Bildung von Ammoniak-Blasen. Das Ammoniak wurde in Absorptionsgefäßen mit Schwefelsäure aufgefangen. Nach einiger Zeit (2—3 Stunden) hörte die Gasbildung auf, und die Zersetzung konnte als beendet betrachtet werden. Die Temperatur der Flüssigkeit betrug dabei 230°. Darauf wurden

[1]) Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1232.

die Zersetzungsprodukte einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei p = 18 mm ging zuerst eine hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. 82—86°, über. Dann stieg die Temperatur ziemlich schnell bis auf 170—180°, und in der Vorlage sammelte sich eine nahezu farblose Flüssigkeit an, welche bald krystallinisch erstarrte. Im Destillierkolben blieben zuletzt 2—3 g eines braunen Harzes übrig.

Das krystallinische Produkt wurde zuerst auf einem Porzellanteller abgepreßt, dann zweimal aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Es bildete glänzende, farblose Blättchen mit starkem Geruch nach Fäces. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 103.5—104°. Nach E. Fischer schmilzt *Pr*-2.3-Dimethyl-indol bei 106°.

Die Analyse der Krystalle ergab folgende Resultate:

0.1833 g Sbst.: 0.5584 g CO_2, 0.1326 g H_2O.

$C_{10}H_{11}N$. Ber. C 82.75, H 7.6.
Gef. » 83.07, » 8.00.

Die Ausbeute an rohem Dimethylindol betrug ca. 60 % der Theorie.

Pr-3-Methyl-indol (Skatol).

Das Phenylhydrazon des Propionaldehyds wurde nach E. Fischer bereitet. Das zweimal im Vakuum destillierte Hydrazon war rein.

In den Destillierkolben wurden 50 g Hydrazon und 0.1 g Kupferchlorür gebracht. Beim Erhitzen des Kolbens löste sich das Kupferchlorür. Bei 180° begann eine merkliche Zersetzung unter Ausscheidung von Ammoniak. Nach einiger Zeit, als die Temperatur der Flüssigkeit 220° erreicht hatte, hörte die Gasbildung auf. Beim Destillieren der Reaktionsprodukte unter vermindertem Druck wurde in geringer Menge eine Fraktion mit dem Sdp. 86—87° unter p = 20 mm (bei gewöhnlichem Druck 182—183°) erhalten, welche sich als Anilin erwies. Dann stieg die Temperatur rasch, und in die Vorlage ging eine Flüssigkeit über, welche bald krystallinisch erstarrte.

Sowohl nach dem starken Fäkaliengeruch, als auch nach dem Schmp. 95° erwies sich diese Substanz als Skatol. Die Ausbeute an rohem Skatol betrug 60 % der Theorie (nach E. Fischers Methode 34 % der Theorie). Wurde Platinchlorür als Katalysator angewandt, so bildete sich weniger Anilin, aber mehr Harz, und die Ausbeute an Skatol betrug 61 % der Theorie. Bessere Resultate wurden beim Verwenden von Zinkchlorid als Katalysator erhalten. Die Ausbeute an chemisch reinem Skatol betrug in diesem Falle 73—74 % der Theorie.

Bz-3-*Pr*-3-Dimethyl-indol.

Das Tolylhydrazon des Propionaldehyds wurde durch vorsichtiges Mischen von *p*-Tolylhydrazin und Aldehyd erhalten. Mit geschmolzenem, zerstampftem Kaliumcarbonat getrocknet, destillierte das Hydrazon als gelbes

Öl bei 158° unter p = 17 mm über. In den Destillierkolben wurden 43 g des auf oben beschriebene Weise bereiteten Hydrazons gebracht und 0.1 g Kupferchlorür hinzugefügt.

Beim Erhitzen des Kolbens auf 180° löste sich das Kupferchlorür unter Braunfärbung der Lösung, beim weiteren Erhitzen des Hydrazons begann eine Zersetzung unter Ammoniak-Ausscheidung. Während der Zersetzung ging in die Vorlage eine leicht bewegliche Flüssigkeit über, welche später einzeln untersucht wurde. Nachdem die Zersetzung zu Ende gegangen war, wurden die im Kolben zurück gebliebenen Reaktionsprodukte im Vakuum destilliert. Bei p = 25 mm ging in die Vorlage zuerst bei ca. 120° ein Öl über, welches bald krystallisierte. Dann stieg die Temperatur rasch, und es ging eine Flüssigkeit, Sdp. ca. 170°, über. Diese Fraktion (Sdp. ca. 120° bei p = 25 mm) wurde noch einmal in einem Classenschen Kolben bei p = 10 mm destilliert und siedete in ihrer Hauptmasse bei 86—87°. Die Flüssigkeit in der Vorlage erstarrte bald zu Krystallen. Die zweimal aus Petroläther umkrystallisierte Substanz bildet farblose, an Borsäure erinnernde Blättchen. Schmp. der Krystalle 42.5°. Die mittlere Fraktion erwies sich also, wie zu erwarten war, als *p*-Toluidin. Kahlbaumsches *p*-Toluidin schmilzt bei 43.5°, eine Mischung beider bei 42.5°.

Die letzte Fraktion krystallisierte ebenfalls bald. Die Krystalle wurden auf eine poröse Tonplatte aufgestrichen und, nachdem sie getrocknet waren, zweimal aus heißem Petroläther umkrystallisiert. Aus diesem Solvens krystallisiert die Verbindung in farblosen, zarten, seidenglänzenden Nadeln. Der Geruch der Verbindung erinnert nur in schwachem Grade an Skatol. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 74—74.5°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0.1650 g Sbst.: 0.5027 g CO_2, 0.1195 g H_2O.

$C_{10}H_{11}N$. Ber. C 82.75, H 7.58.
Gef. » 83.07, » 8.08.

Die Verbindung mit dem Schmp. 74—74.5° ist also reines Dimethyl-indol.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auf die Hydrazone anderer Carbonylverbindungen ausgedehnt werden.

Nowo-Alexandria, Gouv. Lublin, Rußland, 18. Juni 1910.

366. M. Scholtz und R. Wolfrum: Synthesen mit *o*-Xylylenbromid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingeg. am 15. Juli 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Bei der Untersuchung der Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf primäre, sekundäre und tertiäre Basen fand M. Scholtz vor mehreren Jahren, daß diese Reaktion, je nach der Natur der Base, in sehr verschiedener Richtung verlaufen kann[1]). Primäre aliphatische Basen geben Dihydro-isoindol-Derivate,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.R,$$

primäre aromatische Amine hingegen liefern typische Beispiele der sterischen Hinderung, indem die Ringschließung nur dann eintritt, wenn das Amin keinen zur Aminogruppe *ortho*-ständigen Substituenten besitzt; ist ein solcher vorhanden, so entstehen Xylylendiamin-Derivate, $C_6H_4(CH_2.NH.R)_2$. Es wäre nun sehr wohl möglich, daß auch bei aliphatischen Aminen aus sterischen Gründen der Ringschluß ausbleiben könnte, wenn das an den Stickstoff tretende Kohlenstoffatom an drei Alkyle gebunden ist. Wir führten den Versuch mit tertiärem Butylamin aus, doch erfolgt hierbei glatt die Bildung des Butyl-dihydroisoindols, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C(CH_3)_3$.

Mit *p*-Amino-acetophenon reagiert das *o*-Xylylenbromid, wie zu erwarten, unter Bildung von *p*-Acetophenyl-dihydroisoindol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_6H_4.CO.CH_3$. Das Verhalten des *p*-Aminoacetophenons gegen Aldehyde ist von M. Scholtz und Huber[2]) untersucht worden, die feststellten, daß sich je nach den Bedingungen die Aminogruppe, das Methyl, oder beide gleichzeitig mit aromatischen Aldehyden kondensieren, so daß drei verschiedene Kondensationsprodukte entstehen können. In dem *p*-Acetophenyl-dihydroisoindol hat das Methyl seine Kondensationsfähigkeit beibehalten. Wir kondensierten diese Verbindung in alkalischer Lösung mit Benzaldehyd, Zimtaldehyd, *p*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd. Hingegen versuchten wir vergeblich, die Kondensation mit Vanillin herbeizuführen, wie es auch früher nicht gelungen war, aromatische Oxyaldehyde mit dem Methyl des *p*-Aminoacetophenons in Reaktion zu bringen.

---

[1]) Diese Berichte **31**, 444, 627, 1154, 1700, 1707 [1898].

[2]) Diese Berichte **37**, 390 [1904].

Das Phenyl-dihydroisoindol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_6H_5$, das der eine von uns früher durch Einwirkung von Anilin auf *o*-Xylylenbromid dargestellt hatte, bildet beim Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol ein Jodmethylat. Aber nur bei 100° verläuft die Anlagerung glatt; erhitzt man das in ein Rohr eingeschmolzene Gemisch bis auf 115°, so bildet der Inhalt des Rohrs nach dem Erkalten zwei Schichten, deren untere aus Dimethyläther besteht. Es vereinigen sich also Jodmethyl und Methylalkohol unter Austritt von Jodwasserstoff. Diese Reaktion ist überraschend, da das Phenyl-dihydroisoindol keine basischen Eigenschaften besitzt und keine Salze bildet.

Das Phenyl-dihydroisoindol kann als ein Derivat des Dimethylanilins aufgefaßt werden. Wie dieses kondensiert es sich mit Aldehyden, und zwar erfolgt die Kondensation am besten unter dem Einfluß starker Salzsäure. Die entstehenden Verbindungen sind Derivate des Diphenylmethans oder bei Anwendung aromatischer Aldehyde des Triphenylmethans. So entsteht aus Phenyldihydroisoindol und Formaldehyd das *Bis*-Xylylenamino-diphenylmethan, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.N<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$. Analoge Verbindungen stellten wir mit Benzaldehyd, Zimtaldehyd und Dimethylaminobenzaldehyd dar. Wie beim Dimethylanilin findet die Kondensation in der *para*-Stellung zum Stickstoff statt, denn *p*-Tolyl-dihydroisoindol, $C_6H_4:(CH_2)_2:N.C_6H_4.CH_3$, reagiert nicht mit Aldehyden, hingegen gibt das *m*-Tolyl-dihydroisoindol mit Formaldehyd die Verbindung $CH_2\left[\begin{matrix}C_6H_3.N<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4\\ \cdot\\ CH_3\end{matrix}\right]_2$. Das *o*-Tolyl-dihydroisoindol hat sich bisher nicht darstellen lassen, da, wie früher gezeigt wurde, bei der Einwirkung von *o*-Toluidin auf *o*-Xylylenbromid das Xylylen-di-*o*-toluidin, $C_6H_4(CH_2.NH.C_6H_4.CH_3)_2$, entsteht[1]). Das Verhalten sekundärer 1.4-Diamine gegen Aldehyde ist von M. Scholtz und K. Jaross[2]) untersucht worden mit dem Resultat, daß in der Regel ohne Anwendung eines Kondensationsmittels beim Erwärmen in alkoholischer Lösung Kondensation eintritt, nur beim Xylylen-di-*o*-toluidin konnte sie unter diesen Bedingungen nicht herbeigeführt werden, was damals auf den hindernden Einfluß des *ortho*-Substituenten zurückgeführt wurde. Wir fanden nun, daß sich die Kondensation sowohl mit Formaldehyd, wie mit Benzaldehyd unter dem Einfluß starker Salzsäure erzielen läßt, und zwar sind es vermutlich die

[1]) M. Scholtz, diese Berichte **31**, 421 [1898].
[2]) Diese Berichte **34**, 1504 [1901].

beiden sekundären Stickstoffatome, die an der Reaktion beteiligt sind, so daß also mit Formaldehyd das Methylen-di-*o*-tolyl-*o*-xylylendiamin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{2}{C}H_3\\ \\ CH_2.\underset{1}{N}.C_6H_4.\underset{2}{C}H_3\end{matrix}\right\rangle CH_2$, entsteht. Wir schließen wenigstens auf die tertiäre Natur der Stickstoffatome der neuen Verbindung daraus, daß es nicht gelang, sie zu acylieren.

Die Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf sekundäre Amine kann nach den früheren Untersuchungen ebenfalls in verschiedenen Richtungen verlaufen. Aliphatische sekundäre Amine führen zu Ammoniumbromiden, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle\underset{Br}{N}\left\langle\begin{matrix}Alph\\Alph\end{matrix}\right.$, aromatische hingegen zu Xylylendiamin-Derivaten, $C_6H_4(CH_2.NH.Ar)_2$. Piperidin und *o*-Xylylenbromid reagieren zusammen unter Bildung von Xylylenpiperidiniumbromid, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle\underset{Br}{N}\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$. Diese Verbindung reagiert beim Erhitzen mit Ammoniak in eigenartiger Weise, indem Brom gegen Amid ausgetauscht wird, während gleichzeitig die beiden Ringsysteme eine Aufspaltung erleiden und eine Base mit zwei sekundären Stickstoffatomen, das Pentamethylen-xylylendiamin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.NH.CH_2.CH_2\\CH_2.NH.CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$, entsteht [1]). Erhitzt man hingegen das Xylylenpiperidiniumbromid mit sekundären aliphatischen Aminen, so wird das Brom gegen den Rest $.N(Alph)_2$ ausgetauscht, und es entstehen Basen mit zwei tertiären Stickstoffatomen, für die früher die Konstitution $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.N:C_5H_{10}\\CH_2.N(Alph)_2\end{matrix}\right.$ angenommen wurde. Erst später wurde die Bildung des Pentamethylen-xylylendiamins bei der Einwirkung von Ammoniak auf Xylylenpiperidiniumbromid beobachtet; es dürfte aber die Aufspaltung des Doppelringes in beiden Fällen in derselben Weise verlaufen, und es ist daher wahrscheinlicher, daß die früher beschriebenen Verbindungen aus Xylylenpiperidiniumbromid und Diäthylamin bezw. Diisobutylamin als an beiden Stickstoffatomen alkylierte Derivate des Pentamethylen-xylylendiamins aufzufassen sind, z. B. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.N(C_2H_5).CH_2.CH_2\\CH_2.N(C_2H_5).CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$. Die Einwirkung von primären aliphatischen Aminen auf Xylylenpiperidiniumbromid ist noch nicht geprüft worden. Wir untersuchten jetzt die Wirkung des Methylamins, wobei in Analogie mit

---

[1]) M. Scholtz, diese Berichte **31**, 1700 [1898].

den Produkten, die beim Erhitzen von Xylylen-piperidiniumbromid mit Ammoniak und mit sekundären Basen entstehen, die Bildung eines Xylylendiamin-Derivates mit einem sekundären und einem tertiären Stickstoffatom zu erwarten war:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.N(CH_3).CH_2.CH_2\\CH_2-NH-CH_2.CH_2\end{matrix}>CH_2.$$

Der Versuch hat auch in diesem Sinne entschieden, die sekundäre Natur des einen Stickstoffatoms ließ sich durch Acylierung mit Benzolsulfochlorid feststellen. Zum weiteren Studium der Aufspaltung des Doppelringsystems versuchten wir, zu einem Xylylen-pyrrolidiniumbromid zu gelangen, daß aus der Xylylenpiperidiniumbase durch die Hofmannsche Aufspaltung, Anlagerung von Bromwasserstoff und Ringschließung zur Pyrrolidiniumverbindung entstehen sollte:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{OH}{\underset{\cdot}{N}}<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CH_2$$

$$\rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.CH_2.CH_2.CH_2.CH:CH_2$$

$$\rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.CH_2.CH_2.CH_2.CHBr.CH_3$$

$$\rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{Br}{\underset{\cdot}{N}}<\begin{matrix}CH_2.\underset{\cdot}{CH_2}\\\underset{\cdot}{CH}.CH_2.\\CH_3\end{matrix}$$

Da die bei der Destillation entstehende ungesättigte Base sehr hoch siedet, erleidet sie, auch wenn die Operation unter vermindertem Druck vorgenommen wird, zum größten Teil Zersetzung, so daß wir uns mit ihrer Isolierung und Analyse begnügen mußten.

Die Untersuchung der Einwirkung primärer aromatischer Basen auf Xylylenpiperidiniumbromid bei höherer Temperatur zeigte von neuem, wie schon in so vieler Beziehung bei der Untersuchung der *o*-Xylylenderivate, daß die Reaktionen je nach dem Charakter des Amins einen ganz verschiedenen Verlauf nehmen. Beim Erhitzen des Xylylenpiperidiniumbromids mit Anilin auf 200° entstehen Phenyldihydroisoindol und Piperidin, es vollzieht sich also die Reaktion:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{Br}{\underset{\cdot}{N}}:C_5H_{10}+H_2N.C_6H_5$$

$$=C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_6H_5+HN:C_5H_{10}+HBr.$$

Dieser Reaktionsverlauf ist am einfachsten durch die Annahme zu erklären, daß auch hier zunächst dieselbe Aufspaltung erfolgt, wie

bei der Einwirkung des Ammoniaks und Methylamins, daß sich aber die entstehende Verbindung in Piperidin und Phenyldihydroisoindol spaltet:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.N(C_6H_5).CH_2.CH_2\\CH_2.NH\text{———}CH_2.CH_2\end{matrix}>CH_2.$$

Ebenso führt Erhitzen mit *p*-Toluidin zum *p*-Tolyl-dihydroisoindol, während sich bei der Einwirkung des *o*-Toluidins wiederum die sterische Hinderung bemerkbar macht. Das *o*-Tolyl-dihydroisoindol ist durch Einwirkung von *o*-Toluidin auf *o*-Xylylenbromid nicht zu erhalten, vielmehr entsteht hierbei das oben schon erwähnte »Ausweichprodukt«. Auch aus Xylylenpiperidiniumbromid und *o*-Toluidin entsteht es nicht, auch ein Geruch nach Piperidin war nicht wahrnehmbar, wir vermochten aber auch kein anderes definierbares Produkt aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren.

Das schon vor längerer Zeit[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf *o*-Xylylenbromid dargestellte Dixylylen-ammoniumbromid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{Br}{N}<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4,$$

das bisher nur auf sein Verhalten gegen Ammoniak bei höherer Temperatur untersucht worden ist, erhitzten wir mit Piperidin und erzielten einen Austausch des Broms gegen den Rest $.N:C_5H_{10}$. Die entstehende Base ist bitertiär und dürfte durch die Formel:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.CH_2.C_6H_4.CH_2.N:C_5H_{10}$$

auszudrücken sein.

Das Piperidin war bisher die einzige sekundäre Base von ringförmiger Konstitution, die mit *o*-Xylylenbromid in Reaktion gebracht worden ist. Es war daher noch zu prüfen, ob auch hier, wie bei der Einwirkung primärer Basen, sterische Hinderung zu beobachten wäre, wenn der Piperidinring einen zum Stickstoff *ortho*-ständigen Substituenten enthielte. Bisher hat sich ein Einfluß räumlicher Verhältnisse auf die Bildung cyclischer Ammoniumverbindungen nicht beobachten lassen[2]). Wir prüften das Verhalten des Tetrahydrochinolins und fanden, daß es normal, d. h. unter Bildung von Xylylen-tetrahydrochinoliniumbromid, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{Br}{N}:C_9H_{10}$, reagiert.

---

[1]) Diese Berichte **24**, 2402 [1891].

[2]) Vergl. M. Scholtz, diese Berichte **35**, 3047 [1902].

Ebenso wie *o*-Xylylenbromid tritt auch das 1.5-Dibrom-pentan mit sekundären aliphatischen Aminen unter Austritt von Bromwasserstoff zu cyclischen Ammoniumbromiden zusammen. Wie J. v. Braun[1]) gefunden hat, verhält sich aber das aus 1.5-Dibrompentan und Piperidin entstehende *Bis*-Piperidiniumbromid, $(C_5H_{10}:)N(:C_5H_{10}).Br$, beim Erhitzen mit Ammoniak anders, als das Xylylenpiperidiniumbromid, indem es selbst bei mehrtägigem Erhitzen auf 200° noch gar nicht, auch bei höherer Temperatur nur sehr langsam reagiert und dann zu einer kompliziert zusammengesetzten Base mit drei Stickstoffatomen umgesetzt wird. v. Braun macht hierbei darauf aufmerksam, wie sehr die Reaktion durch das Vorhandensein eines aromatischen Restes in den Xylylenverbindungen beeinflußt wird. Wenn nun die Stellung des Stickstoffs zum Benzolkern hierfür bestimmend ist, so war beim Dibenzyl-piperidiniumbromid, $C_5H_{10}:N(C_7H_7)_2Br$, vielleicht dieselbe Aufspaltung durch Ammoniak zu erwarten, wie bei den Xylylenammoniumverbindungen, da es zwei Phenylreste in derselben Stellung zum Stickstoff enthält. War diese Vermutung richtig, so mußte die Verbindung beim Erhitzen mit Ammoniak eine bisekundäre Base der Formel $C_7H_7.NH.(CH_2)_5.NH.C_7H_7$ geben. Das Bromid wird auch bei 200° im Verlaufe weniger Stunden durch Ammoniak vollständig umgesetzt, und über der wäßrigen Flüssigkeit sammelt sich ein Öl, das sich aber als ein Gemisch mehrerer Basen erwies. Es konnten Benzylpiperidin, Benzylamin und Dibenzylamin in Gestalt ihrer salzsauren Salze isoliert werden. Die Entstehung von Benzylpiperidin und Benzylamin ist ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, daß zunächst Benzylbromid abgespalten wird, das nun mit Ammoniak reagiert. Nicht so einfach ergibt sich die Bildung des in reichlicher Menge vorhandenen Dibenzylamins, da sie bei dem großen Überschuß von Ammoniak schwerlich auf eine Reaktion zwischen dem zuerst gebildeten Benzylamin und später abgespaltenem Benzylbromid zurückgeführt werden kann. Die Quelle für das Dibenzylamin ist jedenfalls im Benzylamin zu suchen, denn wir überzeugten uns, daß dieses sowohl für sich, als auch mit wäßrigem Ammoniak, auf 200° erhitzt, reichliche Mengen von Dibenzylamin liefert. Das dem Dibenzylpiperidiniumbromid analog konstituierte Xylylen-dibenzyl-ammoniumbromid wird beim Erhitzen mit Ammoniak glatt ohne nachweisbare Nebenprodukte zu Dibenzyl-xylylendiamin aufgespalten:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{Br}{\overset{\cdot}{N}}<\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix} + NH_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH.C_7H_7\\CH_2.NH.C_7H_7\end{matrix} + HBr.$$

[1]) Diese Berichte **39**, 4347 [1906].

Die Verschiedenheit im Verhalten der Piperidinium- und de Xylylenammoniumverbindungen beruht demnach auf dem am Ring schluß der letzteren beteiligten aromatischen Rest. Ebenso liefert da Xylylen-diisoamyl-ammoniumbromid mit Ammoniak Diamyl xylylendiamin:

$$C_5H_{11}.NH.CH_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_5H_{11}.$$

Aber auch bei den Xylylenammoniumbromiden ist die Bildun solcher bisekundären Basen beim Erhitzen mit Ammoniak keine al gemeine Reaktion, ihr Eintritt ist von den gleichzeitig mit dem Xyly lenrest an den Stickstoff gebundenen Gruppen abhängig. Schon frühe ist nachgewiesen worden, daß das Xylylen-diäthyl-ammoniumbromi lediglich Äthylbromid abspaltet und in *N*-Äthyl-dihydroisoindol übe geht[1]). Hier verläuft also die Reaktion ebenso, wie beim Dibenzy piperidiniumbromid. Wir fanden jetzt, daß das aus *o*-Xylylenbromid un Dipropylamin entstehende Xylylen-dipropyl-ammoniumbromid $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N(C_3H_7)_2.Br$, sich ebenso verhält: es wird Propylbromi abgespalten, und man erhält *N*-Propyl-dihydroisoindol:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_3H_7.$$

Die Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf tertiäre aliphatisch Amine erfolgt unter Anlagerung zweier Molekeln Base und Bildun einer Diammoniumverbindung. So entsteht aus Xylylenbromid und Tr propylamin das *o*-Xylylen-bis-tripropylammoniumbromid, $C_6H_4[CH_2Br.N(C_3H_7)_3]_2$. Beim Erhitzen dieser Verbindung m Ammoniak auf 200° wird das Tripropylamin unverändert abgespalte

Experimentelles.

Tertiärbutyl-dihydroisoindol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C(CH_3)_3$.

Molekulare Mengen von *o*-Xylylenbromid, Tertiärbutylami und Kalihydrat werden in alkoholischer Lösung eine Stunde gekoch Die aus dem Reaktionsprodukt isolierte Base destilliert unter 13 m Druck zwischen 125—130° und erstarrt zu glänzenden, in Alkoh leicht löslichen Blättchen vom Schmp. 42°.

0.1970 g Sbst.: 0.5917 g CO_2, 0.1871 g H_2O.

$C_{12}H_{17}N$. Ber. C 82.2, H 9.7.
Gef. » 81.9, » 10.5.

Das Jodmethylat, $C_6H_8:N.C(CH_3)_3, CH_3J$, durch Erhitzen der Ba mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° erhalten, ist farblos, in Wass

[1]) M. Scholtz, diese Berichte **31**, 1706 [1898].

und in Alkohol leicht löslich. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 221°.

0.1584 g Sbst.: 6.7 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{13}H_{20}NJ$. Ber. N 4.4. Gef. N 4.7.

p-Acetophenyl-dihydroisoindol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_6H_4.CO.CH_3$,

wurde durch Kochen von 1 Mol. *o*-Xylylenbromid und 3 Mol. *p*-Aminoacetophenon in alkoholischer Lösung erhalten. Beim Abkühlen der Lösung findet Krystallausscheidung statt, die durch Zusatz von Wasser vervollständigt wird. Die Verbindung läßt sich aus Aceton, Alkohol, Eisessig und Pyridin gut umkrystallisieren und bildet glänzende Blättchen vom Schmp. 197°.

0.0698 g Sbst.: 0.2078 g CO_2, 0.0430 g H_2O.

$C_{16}H_{15}ON$. Ber. C 81.0, H 6.3.

Gef. » 81.2, » 6.9.

Die Kondensationsprodukte dieser Verbindung mit aromatischen Aldehyden wurden dargestellt, indem molekulare Mengen von *p*-Acetophenyl-dihydroisoindol und Aldehyd in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und eine Stunde lang gekocht wurden. Das Kondensationsprodukt scheidet sich beim Erkalten entweder von selbst aus, oder es wird durch Wasser gefällt.

Benzal-*p*-acetophenyl-dihydroisoindol,

$C_8H_8:N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_5$,

aus Benzaldehyd und *p*-Acetophenyl-dihydroisoindol, ist auch in kaltem Alkohol schwer löslich. Es krystallisiert daraus in gelben, seidenglänzenden Blättchen, die bei 202° schmelzen.

0.0826 g Sbst.: 3.2 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{23}H_{19}ON$. Ber. N 4.1. Gef. N 4.3.

Cinnamyliden-*p*-acetophenyl-dihydroisoindol,

$C_8H_8:N.C_6H_4.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$,

krystallisiert aus Aceton in orangefarbenen, sehr feinen Nadeln vom Schmp. 187°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Verbindung eine blutrote Farbe.

0.1803 g Sbst.: 3.6 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{25}H_{21}ON$. Ber. N 3.9. Gef. N 4.1.

p-Nitrobenzal-*p*-acetophenyl-dihydroisoindol,

$C_8H_8:N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.NO_2$,

ist in Alkohol, Aceton und Chloroform fast gar nicht löslich; leicht löst es sich in Pyridin, aus dem es als hellgelbes krystallinisches

Pulver ausfällt, das nach dem Waschen mit Alkohol den Schmp. 238° zeigt. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es purpurrot, konzentrierte Salzsäure und Salpetersäure intensiv orangefarben.

0.1530 g Sbst.: 10.0 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{23}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 7.6. Gef. N 7.5.

p-Dimethylamidobenzal-*p*-acetophenyl-dihydroisoindol, $C_8H_8:N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$, aus Dimethylamidobenzaldehyd und Acetophenyl-dihydroisoindol, ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr wenig, in Pyridin leicht löslich und krystallisiert aus diesem in goldgelben Blättchen vom Schmp. 196°.

0.1006 g Sbst.: 5.8 ccm N (14°, 768 mm).

$C_{25}H_{24}ON_2$. Ber. N 6.6. Gef. N 6.8.

Das Jodmethylat des Phenyl-dihydroisoindols, $C_8H_8N.C_6H_5(CH_3J)$ entsteht bei mehrstündigem Erhitzen des Phenyldihydroisoindols mit Jodmethyl und Methylalkohol im geschlossenen Rohr in der Wasserbad-Kanone. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther wird es in farblosen Blättchen vom Schmp. 177° erhalten. Beim Schütteln der alkoholischen Lösung mit Silberoxyd erhält man eine stark alkalische Flüssigkeit, beim Eindampfen des Filtrats findet aber Abspaltung von Methylalkohol statt, und es hinterbleibt Phenyldihydroisoindol.

0.2040 g Sbst.: 7.2 ccm N (16°, 758 mm). — 0.2342 g Sbst.: 0.1640 g AgJ.

$C_{15}H_{16}NJ$. Ber. N 4.1, J 37.7.

Gef. » 4.1, » 37.8.

Bis-Xylylenamino-diphenylmethan, $(C_8H_8:N.C_6H_4)_2CH_2$.

Das Phenyldihydroisoindol kondensiert sich mit Aldehyden, und zwar mit Formaldehyd schon ohne Mitwirkung eines Kondensationsmittels. Erhitzt man es mit 40-prozentiger Formaldehydlösung mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 125°, so findet sich das Rohr nach dem Erkalten von einem festen Produkt erfüllt, das in Alkohol und Aceton unlöslich ist, sich aber aus Pyridin gut umkrystallisieren läßt. Es bildet dann ein Haufwerk feiner Nadeln, die erst bei 308—309° schmelzen. Durch Oxydationsmittel wird diese Verbindung, wie auch die mit Hilfe anderer Aldehyde dargestellten, in tiefblaue Farbstoffe übergeführt.

0.1222 g Sbst.: 0.3872 g CO_2, 0.0760 g H_2O. — 0.2170 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{29}H_{26}N_2$. Ber. C 86.6, H 6.5, N 6.9.

Gef. » 86.4, » 6.9, » 7.1.

Bis-Xylylenamino-triphenylmethan, $(C_8H_8:N.C_6H_4)_2CH.C_6H_5$.

Aromatische Aldehyde reagieren beim Erhitzen nicht mit Phenyldihydroisoindol, wohl aber in der Kälte unter dem Einfluß rauchen-

der Salzsäure. Mischt man 3 g Phenyldihydroisoindol mit 6 g Benzaldehyd und 5 g rauchender Salzsäure, so tritt Lösung ein, und es erfolgt intensive Grünfärbung. Nach einigen Stunden kann man das Kondensationsprodukt durch Alkohol ausfällen. Es ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber leicht in Anilin und in Pyridin. Aus der Pyridinlösung wird es durch Alkohol in feinen, verfilzten, schneeweißen Nadeln vom Schmp. 265° gefällt. Beim Erwärmen mit Säuren färbt sich die Verbindung blau, beim Erwärmen mit Alkalien hellgelb.

0.1426 g Sbst.: 0.4577 g CO_2, 0.0820 g H_2O. — 0.3546 g Sbst.: 19.2 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{35}H_{30}N_2$. Ber. C 87.7, H 6.3, N 5.9.
Gef. » 87.5, » 6.4, » 6.2.

Bis-Xylylenamino-dimethylamino-triphenylmethan,
$(C_8H_8:N.C_6H_4)_2CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$,

aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und Phenyldihydroisoindol, wurde ebenso dargestellt, wie die vorige Verbindung. Alkohol fällt aus dem Reaktionsgemisch ein bläuliches Pulver, das beim Kochen mit Alkohol an diesen einen blauen Farbstoff abgibt, wobei es rein weiß hinterbleibt. Es läßt sich aus Pyridin umkrystallisieren und bildet dann farblose, sternförmig zusammenstehende Nadeln vom Schmp. 185°.

0.1369 g Sbst.: 10 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{37}H_{35}N_3$. Ber. N 8.0. Gef. N 8.1.

Bis-Xylylenamino-diphenyl-cinnamenyl-methan,
$(C_8H_8:N.C_6H_4)_2CH.CH:CH.C_6H_5$,

aus Zimtaldehyd und Phenyldihydroisoindol. Aus dem blutroten Reaktionsgemisch scheidet es sich als schwarzrote Masse ab. Aus Pyridin, worin es sehr leicht löslich ist, wird es durch Alkohol gefällt. Durch wiederholte Fällung wird es als gelbes, krystallinisches Pulver erhalten, das bei 300° noch nicht geschmolzen ist.

0.1582 g Sbst.: 7.5 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{37}H_{32}N_2$. Ber. N 5.5. Gef. N 5.3.

Bis-Xylylenamino-di-*m*-tolyl-methan,
$[C_8H_8:N.C_6H_3(CH_3)]_2CH_2$.

Während das *p*-Tolyl-dihydroisoindol, $C_8H_8:\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{4}{C}H_3$, sich mit Aldehyden nicht in analoger Weise kondensiert, gibt das aus *o*-Xylylenbromid und *m*-Toluidin gewonnene *m*-Tolyl-dihydroisoindol, $C_8H_8:\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{3}{C}H_3$, beim Erhitzen mit Formaldehyd ein Konden-

sationsprodukt, das ebenfalls aus Pyridin umkrystallisiert wurde. Farblose Nadeln vom Schmp. 255°.

0.2079 g Sbst.: 0.6571 g CO_2, 0.1400 g H_2O. — 0.2327 g Sbst.: 13.5 ccm N (18.5°, 764 mm).

$C_{31}H_{30}N_2$. Ber. C 86.1, H 7.4, N 6.5.
Gef. » 86.2, » 7.5, » 6.7.

Methylen-di-*o*-tolyl-*o*-xylylendiamin,

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2.N.C_6H_4.CH_3\\ \qquad\qquad >CH_2\\ CH_2.N.C_6H_4.CH_3\end{cases}.$$

Xylylen-di-*o*-toluidin. $C_6H_4(CH_2.\overset{1}{N}H.C_6H_4.\overset{2}{C}H_3)_2$, gibt, mit Formaldehyd und konzentrierter Salzsäure erhitzt, eine braune, klebrige Masse, die sich in Pyridin löst. Gibt man Alkohol bis zur Trübung hinzu, so fallen allmählich farblose, glänzende Schuppen aus, die bei 139° schmelzen. Benzoylchlorid und Benzolsulfochlorid sind auf die Verbindung ohne Einwirkung, die beiden Stickstoffatome sind also tertiärer Natur.

0.1385 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{23}H_{24}N_2$. Ber. N 8.5. Gef. N 8.8.

Benzal-di-*o*-tolyl-*o*-xylylendiamin,

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2.N\begin{cases}C_6H_4.CH_3\\ CH.C_6H_5\\ C_6H_4.CH_3\end{cases}\\ CH_2.N\end{cases}.$$

Benzaldehyd gibt unter dem Einfluß rauchender Salzsäure mit Xylylen-di-*o*-toluidin eine tiefgrüne Lösung, die beim Eindampfen harzartig erstarrt. Die grüne Masse ist in Chloroform löslich und wird daraus durch Äther als krystallinisches Pulver gefällt, das nach wiederholter Reinigung den Schmp. 180° zeigte.

0.1390 g Sbst.: 0.4378 g CO_2, 0.0884 g H_2O. — 0.1604 g Sbst.: 9.4 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{29}H_{26}N_2$. Ber. C 86.1, H 6.9, N 6.9.
Gef. » 85.9, » 7.1, » 6.7.

Pentamethylen-methyl-xylylendiamin,

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2.N(CH_3).CH_2.CH_2\\ CH_2-NH-CH_2-CH_2\end{cases}>CH_2.$$

Wird das aus *o*-Xylylenbromid und Piperidin dargestellte Xylylenpiperidiniumbromid[1]) mit Methylamin in wäßriger Lösung im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 200° erhitzt, so verläuft die Reaktion

[1]) M. Scholtz, diese Berichte **31**, 425 [1898].

in derselben Richtung, wie sie früher bei der Einwirkung von Ammoniak beobachtet worden ist[1]). Nach dem Erkalten schwimmt auf der wäßrigen Flüssigkeit ein Öl, das unter einem Druck von 15 mm zwischen 160° und 165° destilliert. Es ist wasserhell und von basischem, etwas piperidinartigem Geruch.

0.2674 g Sbst.: 0.7560 g CO_2, 0.2502 g H_2O — 0.1090 g Sbst.: 12.8 ccm N (26°, 756 mm).

$C_{14}H_{22}N_2$. Ber. C 77.1, H 10.1, N 12.8.
Gef. » 77.1, » 10.4, » 12.9.

Die sekundäre Natur des einen Stickstoffatoms ergibt sich aus dem Verhalten der Base gegen Benzolsulfochlorid. Schüttelt man sie mit Kalilauge und Benzolsulfochlorid, so entsteht ein festes, in Kalilauge unlösliches Produkt, das, aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisiert, farblose Krystalle vom Schmp. 87° bildet.

0.2718 g Sbst.: 19 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{14}H_{21}N_2.SO_2C_6H_5$. Ber. N 7.8. Gef. N 7.8.

Bei der Destillation des Pentamethylen-methyl-xylylendiamins wird ein geringer Vorlauf erhalten, der sich als das zuerst von Kurt Fränkel[2]) dargestellte *N*-Methyl-dihydroisoindol, $C_8H_8:N.CH_3$, erwies. Es findet also bei der Einwirkung des Methylamins auf Xylylenpiperidiniumbromid zum Teil Verdrängung des Piperidinrestes durch den Rest $N.CH_3$ statt. Dieselbe Verdrängung des Piperidinrestes findet bei der Einwirkung primärer, aromatischer Amine auf das Xylylenpiperidiniumbromid bei 200° statt. Anilin und Xylylenpiperidiniumbromid geben Phenyl-dihydroisoindol und Piperidin, das sich durch den Geruch deutlich wahrnehmbar macht, und ebenso reagieren die Homologen des Anilins mit Ausnahme des *o*-Toluidins.

Amylen-dihydroisoindol, $C_8H_8:N.CH_2.CH_2.CH_2.CH:CH_2$.

Das Xylylenpiperidiniumbromid gibt, in wäßriger Lösung mit Silberoxyd geschüttelt, eine stark alkalische Flüssigkeit, die beim Eindampfen einen Sirup hinterläßt. Wird dieser destilliert, so geht unter Wasserabspaltung und ziemlich weitgehender Zersetzung zwischen 270° und 290° eine ungesättigte Base über, die nach der Reinigung unter 12 mm Druck bei 140—150° destilliert. In schwefelsaurer Lösung wird Kaliumpermanganat von der Base auch in Eiskühlung sofort entfärbt. Die Salze der Base, soweit sie untersucht wurden, sind sämtlich ölig. Jodmethyl wird von ihr energisch addiert, gibt aber auch ein öliges Produkt.

0.1448 g Sbst.: 9.6 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{13}H_{17}N$. Ber. N 7.5. Gef. N 7.6.

---

[1]) M. Scholtz, diese Berichte **31**, 1703 [1898].
[2]) Diese Berichte **33**, 2815 [1900].

Xylylen-pentamethylen-xylylendiamin,
$C_8H_8:N.CH_2.C_6H_4.CH_2.N:C_5H_{10}$.

Erhitzt man das Dixylylenammoniumbromid, $C_8H_8:N:C_8H_8(Br)$[1]), mit Wasser und Piperidin im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 200°, so sammelt sich über der wäßrigen Flüssigkeit ein Öl, das unter 15 mm Druck bei 240—245° destilliert. Die Verbindung ist durch Ersatz des Broms im Dixylylenammoniumbromid durch den Piperidinrest entstanden.

0.0727 g Sbst.: 5.8 ccm N (21.5°, 752 mm).
$C_{21}H_{26}N_2$. Ber. N 9.1. Gef. N 8.9.

o-Xylylen-tetrahydrochinoliniumjodid, $C_8H_8:N:C_9H_{10}(J)$.

Läßt man gleiche Gewichtsmengen *o*-Xylylenbromid und Tetrahydrochinolin in Chloroformlösung auf einander einwirken, so hinterbleibt beim Eindunsten der Lösung ein Sirup, aus dem sich in üblicher Weise das Ammoniumbromid isolieren läßt. Es stellt einen in Wasser und in Chloroform löslichen, in Äther unlöslichen Sirup dar. Wird das Bromid durch Silberoxyd in die Ammoniumbase übergeführt, so fällt beim Neutralisieren mit Jodwasserstoffsäure das Jodid aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 238° bildet.

0.1298 g Sbst.: 4.9 ccm N (22°, 751 mm).
$C_{17}H_{18}NJ$. Ber. N 3.9. Gef. N 4.1.

Das Pikrat wird aus der Lösung der Ammoniumbase durch Pikrinsäure in gelben Nadeln gefällt, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 165° schmelzen.

0.0956 g Sbst.: 8.0 ccm N (19°, 755 mm).
$C_{17}H_{18}N.O.C_6H_2(NO_2)_3$. Ber. N 9.3. Gef. N 9.4.

o-Xylylen-dibenzyl-ammoniumbromid,
$C_8H_8:N(CH_2.C_6H_5)_2(Br)$.

o-Xylylenbromid und Dibenzylamin wirken in Chloroformlösung unter Bildung von Xylylen-dibenzyl-ammoniumbromid auf einander ein. Die Verbindung stellt schneeweiße Blättchen vom Schmp. 188° dar. Sie läßt sich aus Wasser gut umkrystallisieren.

0.1426 g Sbst.: 4 ccm N (19°, 743 mm).
$C_{22}H_{22}NBr$. Ber. N 3.6. Gef. N 3.3.

Dibenzyl-xylylendiamin, $C_6H_4(CH_2.NH.C_7H_7)_2$.

Das Xylylen-dibenzyl-ammoniumbromid gibt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° ein Öl, das sich auch im Vakuum nur unter

[1]) M. Scholtz, diese Berichte **24**, 2402 [1891].

starker Zersetzung destillieren läßt. Beim Verreiben mit Salzsäure entsteht das Chlorhydrat der Base als eine weiße Krystallmasse. In Alkohol gelöst und durch Äther gefällt, bildet das Salz farblose Blättchen vom Schmp. 251°.

0.1477 g Sbst.: 0.3794 g CO_2, 0.0908 g H_2O.

$C_{22}H_{26}N_2Cl_2$. Ber. C 69.5, H 6.6.
Gef. » 69.8, » 6.8.

o-Xylylen-diisoamyl-ammoniumjodid, $C_8H_8:N(C_5H_{11})_2(J)$.

10 g *o*-Xylylenbromid und 12 g Diisoamylamin wurden in alkoholischer Lösung zusammengegeben, wobei geringe Erwärmung eintrat. Das Ammoniumbromid wurde nach dem Verdampfen des Alkohols und der Aufnahme des Rückstandes in Wasser durch Ätzkali als Öl abgeschieden, das nach der Isolierung allmählich zu einer sehr hygroskopischen Krystallmasse erstarrt. Viel leichter ist das Jodid rein zu erhalten, das aus der wäßrigen Lösung des Bromids auf Zusatz von Jodkalium in weißen Krystallen ausfällt und, aus Wasser umkrystallisiert, bei 139° schmilzt.

0.1604 g Sbst.: 5.2 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{18}H_{30}NJ$. Ber. N 3.6. Gef. N 3.7.

Diisoamyl-xylylendiamin, $C_6H_4(CH_2.NH.C_5H_{11})_2$,

entsteht beim Erhitzen des Xylylen-diisoamyl-ammoniumbromids mit Ammoniak auf 200°. Die Base siedet unter 12 mm Druck bei 210°. Farbloses Öl.

0.1354 g Sbst.: 0.3932 g CO_2, 0.1121 g H_2O.

$C_{18}H_{22}N_2$. Ber. C 78.9, H 11.5.
Gef. » 79.2, » 11.6.

Dibenzyl-piperidiniumbromid, $C_5H_{10}:N(Br)(CH_2.C_6H_5)_2$.

10 g 1.5-Dibrompentan (1 Mol.) und 17 g Dibenzylamin (2 Mol.) wurden in Chloroformlösung gemischt. Beim Verdunsten des Äthers binterblieb eine weiße Krystallmasse, die aus Dibenzyl-piperidiniumbromid und Dibenzylamin-chlorhydrat bestand. Aus der alkalisch gemachten, wäßrigen Lösung wurde zunächst das Dibenzylamin durch Äther ausgeschüttelt; wird jetzt die Lösung mit Ätzkali gesättigt, so scheidet sich das Dibenzyl-piperidiniumbromid als bald zu einer Krystallmasse erstarrendes Öl ab. Es ist in Wasser, Alkohol, Chloroform leicht löslich. Aus Alkohol durch Äther gefällt, bildet es weiße Tafeln vom Schmp. 253°.

0.1961 g Sbst.: 7.2 ccm N (22.5°, 743 mm).

$C_{19}H_{24}NBr$. Ber. N 4.0. Gef. N 4.0.

Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° wird dieses Bromid innerhalb weniger Stunden vollständig umgesetzt. Auf der wäßrigen Flüssig-

keit schwimmt ein Öl, das innerhalb sehr großer Temperaturgrenzen destilliert. Es lag offenbar ein Gemisch verschiedener Basen vor, die sich durch Destillation nicht trennen ließen. Das Öl wurde daher mit konzentrierter Salzsäure verrieben, wobei eine weiße Krystallmasse entstand. Aus dieser ließen sich durch fraktionierte Krystallisation die Chlorhydrate dreier verschiedener Basen gewinnen. Beim Umkrystallisieren aus Wasser fällt zuerst ein schwer lösliches Salz vom Schmp. 256° aus, das sich als das Chlorhydrat des Dibenzylamins erwies. Die Mutterlauge wurde eingedampft und der Rückstand in Alkohol gelöst. Durch fraktionierte Fällung mit Äther wurden zwei Salze von den Schmp. 180° und 240° erhalten, von denen das eine salzsaures Benzyl-piperidin, das andere salzsaures Benzylamin darstellt. Der Reaktionsverlauf ist demnach hier ein ganz anderer, als bei dem in der Konstitution dem Dibenzylpiperidiniumbromid so nahe stehenden *o*-Xylylen-dibenzylammoniumbromid, aber auch anders, als bei dem von J. v. Braun untersuchten *Bis*-Piperidiniumbromid.

o-Xylylen-dipropyl-ammoniumbromid, $C_6H_4:N(C_3H_7)_2(Br)$.

Dipropylamin reagiert mit *o*-Xylylenbromid unter Bildung von Xylylen-dipropyl-ammoniumbromid. Aus Chloroformlösung wird diese Verbindung durch Äther als weißes Krystallpulver gefällt. Aus Aceton krystallisiert es in farblosen Tafeln vom Schmp. 107°.

0.1936 g Sbst.: 8.1 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{14}H_{22}NBr$. Ber. N 4.9. Gef. N 4.6.

Wird dieses Bromid mit Ammoniak auf 200° erhitzt, so reagiert es abweichend von den vorher beschriebenen Xylylenammoniumbromiden, indem unter Abspaltung von Propylbromid *N*-Propyl-dihydroisoindol, $C_6H_4:N.C_3H_7$, entsteht. Die Base bildet ein nahezu farbloses Öl, das keinen sehr scharfen Siedepunkt zeigte. Es destillierte zwischen 230° und 240°. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base unter heftiger Reaktion. Das Reaktionsprodukt wird aus alkoholischer Lösung durch Äther als weißes Krystallpulver gefällt, das bei 150° schmilzt.

0.1780 g Sbst.: 8 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{11}H_{15}N, CH_3J$. Ber. N 4.6. Gef. N 4.9.

Das Platinsalz der Base, aus Wasser umkrystallisiert, bildet ein rotgelbes, körnig-krystallinisches Pulver vom Schmp. 192°; doch beginnt es schon weit unterhalb des Schmelzpunktes, sich zu bräunen.

0.1274 g Sbst.: 0.0338 g Pt.

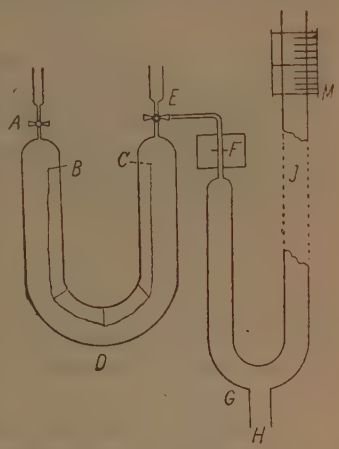
$(C_{11}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.5. Gef. Pt 26.6.

367. Stephan Jahn: Über ein Ozonometer.

(Eingegangen am 25. Juli 1910.)

Nach der Gleichung $2O_3 = 3O_2$ vermehrt sich beim Ozon-Zerfall die Zahl der Gas-Moleküle in einem abgeschlossenen Raume um die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Ozon-Moleküle, und dementsprechend nimmt der Druck zu. Hierauf beruht das in den folgenden Zeilen zu beschreibende Ozonometer, das gestattet, in kürzester Zeit (2 Minuten) den Ozongehalt eines Gasgemisches mit einer relativ großen Genauigkeit auf einfachstem Wege, durch eine einzige Druckmessung zu bestimmen.

Die Einzelheiten des Apparates ergeben sich aus der beifolgenden schematischen Zeichnung.



Das ozonhaltige Gas tritt bei dem schiefgebohrten Capillarhahn *A* in das U-Rohr *D* und verläßt dasselbe bei dem capillaren Dreiweghahn *E*. Die lichte Weite des U-Rohrs beträgt etwa 2 cm, der Gesamtfassungsraum 70 ccm. Sind etwa 150—200 ccm Gas hindurchgeleitet, so wird erst der Capillarhahn *A*, dann der Hahn bei *E* — auf gute Dichtung der mit Paraffin gefetteten Hähne kommt es wesentlich an — so geschlossen, daß bei einer Drehung des Kükens um 45° die Verbindung mit dem Manometer *G* hergestellt werden kann. Hierauf wird durch den dünnen Platindraht (0·1 mm) ein Strom geschickt, der denselben zur schwachen Rotglut bringt und nach 5—10 Sekunden, welche kurze Zeit genügt, das ganze Ozon zu zerstören, wieder unterbrochen. Das U-Rohr steht in einem größeren, einige Liter fassenden Elementenglas; mehrmaliges Auf- und Niederbewegen eines Handrührers dient zum Ausgleich der Temperatur, welche sich bei der geringen Energiezufuhr nicht merklich erhöht. Sodann wird der Capillarhahn gegen das Manometerrohr *G* geöffnet und durch Verschieben eines in der Zeichnung fortgelassenen beweglichen Glasrohrs, das mit Kautschukschlauch mit *H* verbunden ist, die Manometerflüssigkeit (Paraffinöl) in dem Rohr *J* so eingestellt, daß der Meniskus in der Capillare bei der Marke *F* steht. Dies gelingt leicht mittels eines hinter der Capillare befindlichen Spiegels mit

Strichmarke. Das Manometerrohr G-H-J ist fest auf einem Gestell montiert, in das auch ein Metermaßstab M zur Bestimmung der Druckhöhe hinter dem Rohr J eingelassen ist. Ferner befindet sich in üblicher Weise, wie dies z. B. an dem Luft-Thermometer bekannt ist, eine Vorrichtung zur Bewegung und Fixierung des Heberohres.

Zur Bestimmung des Ozons genügt eine einzige Ablesung, da der Nullpunkt an der Skala natürlich konstant bleibt, wenn Ozon unter Atmosphärendruck durchgeleitet wird. Als Manometerflüssigkeit dient Paraffinöl, dessen spez. Gewicht vor Füllung des Apparates gemessen werden muß. Es hat eine Dichte von nahe 0.89 und ändert diese bei Zimmertemperatur nur um etwa 1—2 ‰ pro Grad.

Ist Δp die auf Hg umgerechnete Druckdifferenz im Manometerrohr, p der Barometerstand — alles auf 0° reduziert —, so ist der Ozon-Gehalt in Volumprozent, also der Molenbruch

$$\frac{\text{Mole } O_3}{\text{Mole } O_2 + O_3} = \alpha = \frac{2\,\Delta p}{p}.$$

Zu beachten ist noch der tote Raum zwischen E und F in der Capillare. Er beträgt bei einer Länge von 5 cm und einer lichten Weite von 2 mm der Capillare 2 ‰ des Gesamtraumes. Ist allgemein das Volumverhältnis des toten zum Gesamtraum g, so ergibt sich die richtige Ozonisierung zu

$$\alpha = \frac{2\,\Delta p}{p}\,(1 + g).$$

Für ca. 10 % Ozon beträgt die Druckdifferenz Δp in Paraffinöl etwa 580 mm bei 760 mm Barometerstand, ist also noch mit Leichtigkeit auf 1 ‰ zu bestimmen. Aber auch 1 % Ozon läßt sich noch ohne weiteres auf 1 % messen, nur ist dann die eventuelle Änderung von Temperatur und Druck entsprechend genauer zu berücksichtigen.

Auf eine Fehlerquelle sei indessen noch ausdrücklich hingewiesen. Ozon zerfällt langsam schon bei Zimmertemperatur am Platin. Bei dem Apparate beträgt die Zunahme etwa 1 mm pro Minute. Hierfür ist also gemäß der Füllungsdauer eine kleine Korrektion anzubringen, die von Zeit zu Zeit neu bestimmt wird. Da Platin durch starkes elektrisches Glühen leicht zerstäubt wird, wodurch seine Gesamtoberfläche wächst, ist ein Überhitzen des Platindrahtes zu vermeiden. Dunkelrotglut genügt.

Die Eigenschaft des Ozons, durch Wärme unter Volumenvermehrung zu zerfallen, spielt schon in den klassischen Untersuchungen Sorets über das Molekulargewicht eine Rolle. Zur praktisch-analytischen Ozon-Bestimmung scheint sie aber bisher nicht Verwendung gefunden zu haben. Vor der Jodkalium- und der Wäge-

methode hat die Druckmessung den Vorzug größerer Exaktheit[1]) resp. leichterer und rascherer Ausführbarkeit. Auch kann, um Gas zu ersparen, der Raum des Gefäßes kleiner gewählt werden, wobei dann aber die obige Volumkorrektion stärker ins Gewicht fällt.

Der Apparat ist von der Firma Dieskau & Co. in Charlottenburg, Berlinerstraße zu beziehen.

Charlottenburg, Juli 1910. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.

---

368. Erich Müller und Otto Diefenthäler: Das vermeintliche Bleiferricyanid ein Bleiferricyannitrat.

(Eingegangen am 27. Juli 1910.)

Zwecks Herstellung einer wäßrigen Lösung von Ferricyanwasserstoffsäure wollten wir nach einer in den meisten Lehrbüchern gegebenen Vorschrift Ferricyanblei mit Schwefelsäure zersetzen. Das Ferricyanblei fällten wir aus einer Bleinitratlösung mit einer Lösung des roten Blutlaugensalzes und krystallisierten den entstandenen Niederschlag aus Wasser um, wobei sich schöne Krystalle eines dunkelroten Salzes abschieden. In der Literatur finden sich zwei Ferricyanbleiverbindungen beschrieben: $Pb_3[Fe(CN)_6]_2 + 16\,H_2O$ und $K_2Pb_2[Fe(CN)_6]_2 + 3\,H_2O$. Da laut Untersuchung unser Salz kein Kalium enthielt, so hätte es sich nur um das erste Salz handeln können. Aber eine Bestimmung des Bleies und der Ferricyanwasserstoffsäure ergab ein Verhältnis $Pb : Fe(CN)_6 = 2 : 1$. Wir schlossen daraus, daß außer dem Ferricyan ein weiterer anionischer Bestandteil in dem Salz enthalten sein müsse. Die eingehende Untersuchung zeigte denn auch, daß ein Bleiferricyannitrat der Zusammensetzung

$$Pb_2[Fe(CN)_6]NO_3 + 5\,H_2O$$

vorlag.

Analyse. 1. Blei. a) Abrauchen mit H_2SO_4 und Bestimmen als $PbSO_4$. b) Fällen aus verdünnter, schwach essigsaurer Lösung als $PbCrO_4$.

2. Eisen. Abrauchen mit H_2SO_4 und im Filtrat vom $PbSO_4$ das Eisen als Hydroxyd gefällt resp. titrimetrisch bestimmt.

3. Ferricyan. Aus der Lösung das Blei als Sulfat gefällt und im Filtrat die Ferricyanwasserstoffsäure jodometrisch bestimmt[2]).

---

[1]) Vergl. Ztschr. f. anorg. Chem. **60**, 342 [1908].

[2]) Erich Müller und Otto Diefenthäler, Ztschr. f. anorgan. Chem. Bd. **67**, Heft 4.

4. NO_3. Lösung alkalisch gemacht, mit Devardascher Legierung reduziert und abdestilliertes Ammoniak titrimetrisch bestimmt.

5. Kohlenstoff und Wasser durch Verbrennen im Sauerstoff mit anschließender Schicht von Cu zur Reduktion der Salpetersäure.

Resultate: Atomgewichte

Pb	= 207.10		
Fe	= 55.85		
C	= 12.00	Mol.-Gew. von	$Pb_2[Fe(CN)_6]NO_3 + 5\,H_2O$
N	= 14.01		= 778.20.
H	= 1.008		
O	= 16.00		

	Gefunden in %	Mittel %	Theorie %
Fe	= 7.45, 7.23, 7.20	7.27	7.17
$Fe(CN)_6$	= 27.07	27.07	27.23
Pb	= 52.93, 52.92, 52.80, 52.79	52.86	53.23
NO_3	= 7.73, 7.65	7.69	7.97
H_2O	= 11.48, 11.75	11.61	11.57
C	= 9.25, 9.22	9.23	9.25

Daß in dem von uns untersuchten Salz keine Mischkrystalle vorlagen, in denen zufällig das Verhältnis $Pb_3[Fe(CN)_6]_2 : Pb(NO_3)_2 = 1$ war, ging daraus hervor, daß beim Umkrystallisieren sich die Zusammensetzung nicht änderte.

Das Nächstliegende ist, folgende Konstitution anzunehmen:

$$\begin{array}{l} Pb = Fe(CN)_6 \\ Pb - NO_3 \end{array}$$

Es würde sich dann um ein aus folgenden komplexen Ionen entstandenes Salz handeln: $PbFe(CN)_6''$ und $PbNO_3^{\cdot}$. Eine andere Möglichkeit der Verkettung wäre die folgende:

$$\begin{array}{l} Pb = Fe(CN)_6 \\ Pb - NO_3 \end{array}$$

wo das eine Bleiatom auf Kosten des anderen vierwertig ist:

$$2\,Pb^{\cdot\cdot} + NO_3' \rightleftharpoons PbNO_3' + Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

$$PbNO_3' + Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''' = Pb_2(NO_3)Fe(CN)_6.$$

Auf diese letzte Möglichkeit glauben wir deshalb aufmerksam machen zu sollen, weil das Salz zu seiner Ausscheidung längere Zeit gebraucht, und weil, obgleich es selbst tief ponceaurot gefärbt ist, seine wäßrige Lösung hell grünlichgelb erscheint. Die Farbe der Salze wird ja vielfach auf die Möglichkeit eines Valenzwechsels zurückge-

führt, der in unserem Fall durch folgendes Gleichgewicht gegeben wäre:

$$\begin{array}{c} Pb \equiv Fe(CN)_6 \\ | \\ Pb - NO_3 \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} Pb = Fe(CN)_6 \\ / \\ Pb - NO_3 \end{array},$$

resp. durch den amphoteren Charakter des Salzes, dem zufolge es in zweifacher Weise dissoziieren kann:

$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''' + PbNO_3' \rightleftharpoons Pb_2Fe(CN)_6(NO_3) \rightleftharpoons PbNO_3^{\cdot} + PbFe(CN)_6'.$$

Die Zurückführung der Färbung auf einen Valenzwechsel

Plumboferricyanid $\rightleftharpoons$ Plumbiferrocyanid

ist wegen der Zusammensetzung des Salzes nicht gut möglich.

Ein anderes einheitliches Salz wie das beschriebene konnten wir bisher beim Vermischen von Ferricyankalium- und Bleinitratlösungen nicht erhalten, und es ist anzunehmen, daß das bisher für Bleiferricyanid gehaltene Salz Bleiferricyannitrat ist.

Stuttgart, 25. Juli 1910. Institut für Elektrochemie und technische Chemie.

---

369. E. K. Marshall jun. und S. F. Acree: Über die quantitative Bestimmung von Diazoalkylen [1]).

(Eingegangen am 31. Mai 1910.)

Das 1894 von v. Pechmann [2]) entdeckte, am besten aus Nitrosomethylurethan darstellbare Diazomethan hat sich bekanntlich als ausgezeichnetes Methylierungsmittel erwiesen. In ätherischer Lösung angewendet, setzt es sich fast momentan mit anorganischen und organischen Säuren, mit Phenolen, Wasser, Aminen und anderen Stoffen um, wobei sich unter Entwicklung von Stickstoff gewöhnlich das praktisch reine Methylderivat der betreffenden Verbindung bildet. In der letzten Zeit hat man nun vom Diazomethan in gewissem Umfang auch als diagnostisches Hilfsmittel zur Entscheidung von Fragen auf dem Gebiet der tautomeren Substanzen Gebrauch gemacht; aus Arbeiten, die im hiesigen Institut ausgeführt wurden, wie auch aus

---

[1]) Bei dieser Fortführung meiner Studien über das Tautomerie-Problem hat mich die Carnegie-Institution in Washington wiederum mit ihren Mitteln unterstützt; ich möchte ihr hierfür auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Acree.

[2]) Diese Berichte **27**, 1888 [1894]; vergl. auch diese Berichte **28**, 855 [1895].

Untersuchungen von v. Pechmann, Michael und anderen ist bereits bekannt, daß das Verhältnis, in welchem sich die isomeren Ester bei Verwendung von Diazomethan bilden, nicht immer notwendigerweise das gleiche sein muß, in welchem die der Methylierung unterworfenen tautomeren Verbindungen in dem ursprünglichen Gleichgewicht vorhanden waren. Andererseits lassen die Arbeiten von Nirdlinger und Acree[1]) über die Reaktionen zwischen 1-Phenyl-2-methylurazol und Diazoalkylen, welche von den Verfassern dieser Notiz fortgesetzt werden und bei welchen es zuweilen zwar nur auf eine relativ, in anderen Fällen aber auch auf eine absolut genaue Kenntnis des Gleichgewichts zwischen den beiden tautomeren Formen ankam, erkennen, daß das Diazomethan seine Brauchbarkeit noch nicht überlebt hat, vielmehr fortwährend an Wichtigkeit gewinnt.

Beim Arbeiten mit ätherischen Lösungen von Diazomethan ist es manchmal notwendig, immer aber vorteilhaft, die Stärke dieser Lösungen zu kennen. Zu diesem Zweck bedient man sich am häufigsten eines von v. Pechmann[2]) in Vorschlag gebrachten Verfahrens, das im Titrieren der Diazolösung mit einer Jodlösung von bekanntem Gehalt besteht. Nun haben aber schon 1903 Wegscheider und Gehringer[3]) gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Veresterung der Benzoesäure und auch anderer Säuren mit Diazomethan gefunden, daß die durch Titrieren mit Jod ermittelte Menge der Diazoverbindung nur halb so groß war, als die zur Umwandlung der Säure in den Ester tatsächlich erforderliche Quantität des Reagens; d. h., sie haben doppelt soviel Ester erhalten, als sie auf Grund der Gehaltsbestimmung ihrer Diazolösung erwarten konnten. Als sie z. B. 2.3 g Benzoesäure mit 0.778 g Diazomethan (durch Titration mit Jod bestimmt) zur Umsetzung brachten, entstanden 2.5 g Ester, und beim Abdestillieren des Äthers fanden sich im Destillat noch 0.474 g Diazomethan. Als sie dann diese 0.474 g Diazomethan mit 4.2 g Benzoesäure zur Reaktion brachten, erhielten sie noch 2.6 g Ester, während 1.9 g der Säure unverändert geblieben waren. Nirdlinger und Acree[4]) beobachteten ebenfalls größere Mengen von Ester als den titrimetrisch ermittelten Mengen von Diazomethan bezw. anderen Diazoalkylen entsprachen, erreichten allerdings niemals das Doppelte der berechneten Menge. Einige ihrer Resultate sind weiter unten tabellarisch zusammengestellt; die Konzentration der Diazolösungen wurde auch in diesem Fall durch Titrieren mit Jod festgestellt.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **43**, 358 [1910].
[2]) Diese Berichte **27**, 1889 [1894].
[3]) Monatsh. f. Chem. **24**, 364 [1903].
[4]) Amer. Chem. Journ. **43**, 568 [1910].

Bemerkenswert erscheint hierbei, daß die Mengen des sich bildenden Esters in Äthyl- und besonders in Methylalkohol enthaltenden Lösungen im allgemeinen etwas kleiner waren, als die in Äther-, Aceton- oder Chloroformlösung erhaltenen, da die Alkohole, wie weiter unten gezeigt wird, ihrerseits mit Diazomethan reagieren.

Tabelle Nr. 1.

Auf 20 ccm Chloroform, die annähernd 0.25 g 1-Phenyl-2-methyl-urazol enthielten, wurden 30 ccm ätherischer Diazomethanlösung verwendet.

Konzentration der Diazolösung	Gewicht des Esters	
	Gefunden	Berechnet
0.0109-norm.	0.0928 g	0 0670 g
0.0218- »	0.1114 »	0.1341 »
0.0328- »	0.2757 »	0.2011 »
0.0437- »	0.2735 »	0.2683 »

Tabelle Nr. 2.

Auf ungefähr 0.20 g 1-Phenyl-2-methyl-urazol, die in je 20 ccm Aceton, Äthylalkohol bezw. Methylalkohol gelöst waren, kamen 30 ccm ätherischer Diazomethanlösung zur Verwendung.

Konzentration der Diazolösung	Gewicht des erhaltenen Esters in			Berechnet
	Aceton	Äthylalkohol	Methylalkohol	
0.0087-norm.	0.0851 g	0.0889 g	0.0676 g	0.0536 g
0.0174- »	0.1850 »	0.1762 »	0.1143 »	0.1073 »
0.0261- »	0.1950 »	0.1976 »	0.1538 »	0.1609 »
0.0348- »	0.2150 »	0.2036 »	0.2136 »	0.2146 »

Tabelle Nr. 3.

Verwendet 0.20 g 1-Phenyl-2-methyl-urazol, gelöst in je 20 ccm Aceton, Äthyl- oder Methylalkohol, und 30 ccm ätherischer Diazoäthan-Lösung.

Konzentration der Diazolösung	Gewicht des erhaltenen Esters in			Berechnet
	Aceton	Äthylalkohol	Methylalkohol	
0.0087-norm.	0.1054 g	0.0741 g	0.0307 g	0.0573 g
0.0174- »	0.1902 »	0.1393 »	0.0727 »	0.1147 »
0.0261- »	0.1048 »	0.1730 »	0.0763 »	0.1720 »
0.0348- »	0.2199 »	0.1740 »	0.1030 »	0.2294 »

Für die älteren Versuche war die Anwendung wechselnder, aber nicht absolut äquivalenter Mengen von Diazoalkyl wesentlich; bei unseren späteren Arbeiten kam es jedoch darauf an, daß wir die Stärke der Diazolösungen genauer kennen mußten. Für unsere Analysen benutzten wir hierbei zunächst die Titration mit Jod, fanden aber,

daß sie im Vergleich mit den sich tatsächlich bildenden Estermengen zu niedrige Werte ergibt. Die Unterschiede zwischen der bei der Titration mit Jod gefundenen und der wirklichen Stärke der Diazolösungen betrugen in der Regel 15—40 %, in einigen Fällen sogar bis zu 80 %. Wir sahen uns nach diesen Erfahrungen genötigt, eine genauere Methode zur Bestimmung von Diazoalkylen auszuarbeiten und fanden schließlich ein geeignetes Verfahren, dessen Fehlergrenzen innerhalb 2—3 % liegen und das in der Ausführung ebenso einfach ist, wie die Titration mit Jod, darin, daß wir die betreffende Diazolösung auf einen gemessenen Überschuß einer ätherischen Säurelösung von bekanntem Gehalt einwirken ließen. Als Säuren verwendeten wir hierbei Benzoesäure, sowie deren *p*- und *m*-Nitroderivat. Nach beendeter Umsetzung verdünnten wir mit warmem Wasser und maßen den Überschuß an unverbrauchter Säure mit 0.1-norm. Barytwasser zurück, wobei uns das Phenolphthalein als Indicator diente.

Die *p*-Nitro-benzoesäure erwies sich für unsere Zwecke als besonders geeignet, da sie einen beständigen, festen Methylester liefert. Die Trennung dieses Esters von unveränderter Säure gelang wie folgt: Der nach dem Verdampfen des als Lösungsmittel verwendeten Äthers hinterbleibende Rückstand wurde mit Hilfe von Chloroform und Wasser in einen Schütteltrichter gebracht und dann soviel verdünnter Natriumbicarbonatlösung hinzugefügt, daß die Flüssigkeit alkalisch reagierte. Hiernach wurde viermal mit Chloroform ausgeschüttelt und das Lösungsmittel unterhalb seines Siedepunktes in einer gewogenen Schale verdunstet. Schließlich wurde der hierbei hinterbleibende Ester getrocknet und gewogen.

Die Genauigkeit der Methode wurde auf zwei Wegen kontrolliert:

Es wurden 0.2000 g *p*-Nitro benzoesäuremethylester abgewogen, in einen Schütteltrichter gebracht, mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung behandelt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren in der Schale ergaben sich 0.1985 g Ester, so daß der Verlust nur 0.75 % betrug.

Daß der Ester durch die von uns benutzte verdünnte Natriumbicarbonatlösung nicht verseift wurde, ließ sich wie folgt zeigen:

3 ccm einer Natriumbicarbonatlösung, die zu ihrer Neutralisation 14.72 ccm einer 0.2-norm. Salzsäure erforderten, wurden verdünnt und mit 0.3 g *p*-Nitrobenzoesäuremethylester durchgeschüttelt; nachdem das Gemisch dann 10 Minuten gestanden hatte, wurden zur Neutralisation des Alkalis noch 14.70 ccm der 0.2-norm. Salzsäure verbraucht.

Das Diazomethan stellten wir aus 4 ccm Nitroso-methylurethan und 4.4 ccm einer 25-proz. Lösung von Ätzkali in Methylalkohol dar und verdünnten dann mit trocknem Äther bis auf 100 ccm. 5 ccm der so

erhaltenen Lösung wurden mit einem gemessenen Volumen ätherischer Jodlösung vermischt und der Überschuß an Jod mit Natriumthiosulfat und Stärkelösung zurückgemessen.

Die 5 ccm Lösung enthielten scheinbar 0.0305 g Diazomethan. Die übrigen 95 ccm der ätherischen Diazomethan-Lösung, in denen dann entsprechend 0.5795 g Diazomethan enthalten sein mußten, wurden nach und nach zu der theoretischen Menge (2.303 g) *p*-Nitrobenzoesäure, die in trocknem Äther suspendiert war, hinzugegeben. Es trat eine heftige Stickstoff-Entwicklung ein, die jedoch wieder zum Stillstand kam, bevor alles Diazomethan verbraucht war. Dies ließ sich schon daran erkennen, daß die gelbe, durch das Diazomethan bedingte Färbung bestehen blieb. Der Äther wurde dann abdestilliert und das Destillat mit neuem Äther auf 100 ccm verdünnt. 5 ccm dieser Lösung enthielten nach dem Ergebnis der Titration mit Jod scheinbar 0.00913 g Diazomethan. Die anderen 95 ccm, in denen dementsprechend 0.1735 g Diazomethan anzunehmen waren, wurden mit einem Überschuß (1.5 g) *p*-Nitro-benzoesäure geschüttelt und ergaben hierbei 0.9812 g des Methylesters dieser Säure, während sich auf Grund der scheinbaren, mittels der Jodtitration berechneten Stärke der Diazomethanlösung nur 0.69 g erwarten ließen. Der aus den 2.303 g Säure erhaltene Methylester wog 2.443 g, statt ber. 2.494 g. Er schmolz bei 95—96°; bei der gleichen Temperatur verflüssigte sich auch eine Mischung dieses Esters mit einer Probe Methylester, die aus *p*-Nitrobenzoesäure und Methylalkohol dargestellt worden war.

Es kann demnach nicht länger zweifelhaft sein, daß bei der Titration des Diazomethans mit ätherischer Jodlösung keine gut stimmenden Resultate gewonnen werden. Auch die Einzeltitrationen mit derselben Diazomethanlösung stimmen nur unvollkommen miteinander überein; so verbrauchten je 10 ccm einer und derselben Diazomethanlösung 10.86, 11.38, 11.11 und 12.09 ccm einer Jodlösung von bekanntem Gehalt. Daß sich überdies die ätherischen Diazomethanlösungen mit großer Geschwindigkeit von selbst zersetzen, wird durch die Beobachtung erläutert, daß 10 ccm der obigen Diazolösung nach 2-stündigem Stehen nur noch 6.35 ccm der Jodlösung verbrauchten. Solche Lösungen, die von überschüssigem Jod durch Zugeben von Thiosulfat, bis die Blaufärbung eben verschwand, befreit waren, färbten sich beim Stehen immer von neuem deutlich blau.

Diese Tatsache ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß sich aus dem gleichzeitig vorhandenen Äther ein Peroxyd oder ein Aldehyd bildet, da der Äther aus neutralen Lösungen von Natrium- und Kaliumjodid langsam Jod freimacht. Wahrscheinlich sind auch die oben erwähnten Abweichungen in den Zahlen der Titrationen mit Jod durch eine Verbindung dieser Art bedingt, falls sie nicht etwa durch eine Verunreinigung, die gleichzeitig mit dem Diazomethan bei dessen Darstellung auftritt, verursacht werden. Die Bildung dieses Nebenprodukts stellt vielleicht eine ihrem Wesen nach bisher noch nicht aufgeklärte

Besonderheit der betreffenden Reaktion dar; wir haben uns deshalb mit diesem Teil der Frage etwas eingehender beschäftigt. Zu diesem Zweck haben wir kleine Mengen Äther nacheinander mit Bisulfitlösung, dann mit angesäuerter Natriumjodidlösung, hiernach mit verdünnter Kalilauge und schließlich zwei- bis dreimal mit Wasser durchgeschüttelt. Der Äther wurde dann mit Calciumchlorid, später mit Natriumdraht getrocknet und nochmals destilliert. Die mit so gereinigtem Äther dargestellten Diazomethanlösungen ergaben bei der Titration mit Jod, das in dem gleichen Äther gelöst war, niedrigere Zahlen, als die mit gewöhnlichem Äther bereiteten Diazolösungen.

10 ccm einer solchen Diazomethanlösung enthielten auf Grund der Titration mit Jod in ebenfalls gereinigtem Äther scheinbar 0.0369 g Diazomethan, während sie bei zwei Analysen mittels Jodlösung aus gewöhnlichem Äther 0.0379 bezw. 0.0355 g Diazoverbindung zu enthalten schienen. Nach unserer neuen Methode fanden wir in 10 ccm der gleichen Ätherlösung 0.0433 g Diazomethan.

Wir hatten zuerst einen Versuch gemacht, die Analyse der Diazolösung mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in absolutem Alkohol auszuführen. Wie die folgenden Zahlen erkennen lassen, erhielten wir hierbei zu niedrige Zahlen:

10 ccm Diazolösung, die zu 10.20 ccm einer 0.1-norm. Salzsäure-Lösung hinzugegeben wurden, erforderten zur Neutralisation 7.00 ccm 0.1-norm. Natronlauge, bezw. bei einer Wiederholung des Versuchs 7.02 ccm. Hiernach enthielt die Diazolösung scheinbar 0.01344 g Diazomethan. 40 ccm derselben Diazomethan-Lösung, die demnach 0.0537 g Diazomethan enthalten sollten, lieferten uns beim Behandeln mit überschüssiger *p*-Nitro-benzoesäure 0.2662 g Ester, statt ber. 0.2317 g. Wie wir weiter unten zeigen werden, ist dieses zu niedrige Resultat auf eine Einwirkung des Diazomethans auf den chlorwasserstoffhaltigen Alkohol zurückzuführen.

Daß sich Lösungen von *p*-Nitro-benzoesäure in Äther oder Alkohol mit 0.1-norm. Barytwasser titrieren lassen, geht aus nachstehenden Zahlen hervor:

0.2000 g *p*-Nitro-benzoesäure wurden in 10 ccm Äther gelöst, dann 10 ccm Alkohol hinzugegeben und das Ganze mit warmem, frisch ausgekochtem Wasser verdünnt, worauf die Titration mit Barytwasser, unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator, ausgeführt wurde. Zur Neutralisation erwiesen sich hierbei 11.96 ccm statt ber. 11.97 ccm 0.1-norm. Barytwasser erforderlich.

Die Gegenwart von *p*-Nitro-benzoesäuremethylester ist auf das Ergebnis der Titration ohne Einfluß, wie folgende Zahlen zeigen: 0.1000 g *p*-Nitro-benzoesäure verbrauchten bei Gegenwart von 0.1000 g ihres Methylesters 5.99 ccm 0.1-norm. Barytwassers, während sich 5.98 ccm berechnen. Die Titration muß jedoch rasch vorgenommen werden, und man muß mit dem Zusatz von Barytwasser aufhören, sobald die erste Rotfärbung auftritt, da ein

Überschuß an Alkali die Hydrolyse des Esters sehr schnell einleitet. Dagegen gibt das Verfahren, den Gehalt der Diazolösung in der Weise zu bestimmen, daß man die betreffende Lösung zu einem abgewogenen Überschuß von ätherischer *p*-Nitro-benzoesäure-Lösung hinzufügt, dann verdünnt und den Überschuß an Säure mit 0.1-norm. Barytwasser zurückmißt, zufriedenstellende Resultate.

Die Einwirkung des Diazomethans auf Alkohol lassen die nachstehenden Zahlen erkennen:

10 ccm Diazomethanlösung

schienen zu enthalten bei der Prüfung mit:

ätherischer *p*-Nitro-benzoesäure-Lösung . .	0.0467 g	Diazomethan
» Benzoesäure-Lösung	0.0465 »	»
alkoholischer *p*-Nitro-benzoesäure-Lösung . .	0.0329 »	»
» Salicylsäure-Lösung	0.0324 »	»
ätherischer Jod-Lösung	0.0370 »	»

Da die *m*-Nitro-benzoesäure in Äther wie auch in Wasser leichter löslich ist, war der Gedanke naheliegend, daß diese Säure für die Bestimmung des Gehaltes von Diazomethanlösungen vielleicht vorteilhaft an Stelle des *p*-Nitroderivates verwendbar sein könnte. Wir führten deshalb die folgenden Versuche aus:

0.2000 g *m*-Nitro-benzoesäure wurden in Äther aufgenommen, dann mit 10 ccm Diazomethan-Lösung behandelt und hierauf mit warmem Wasser verdünnt; zur Neutralisation waren dann 7.25 ccm 0.1-norm. Barytwassers erforderlich. 10 ccm der Diazolösung enthielten demnach 0.0197 g Diazomethan. 20 ccm der gleichen Diazolösung ergaben, mit einem Überschuß von ätherischer *m*-Nitro-benzoesäure-Lösung zur Umsetzung gebracht, 0.1658 g Ester, während sich auf Grund der obigen Titration 0.1697 g berechnen. Bei einer analog durchgeführten Wiederholung dieser Versuche waren 7.26 ccm 0.1-norm. Barytwassers erforderlich und wurden 0.1652 g Ester gewonnen. Nachdem die Diazolösung 10 Minuten gestanden hatte, wurden dann noch die folgenden Versuche mit ihr ausgeführt: 0.2000 g in Äther gelöster *m*-Nitrobenzoesäure, die mit 10 ccm dieser Diazolösung behandelt wurden, erforderten 7.45 ccm 0.1-norm. Barytwassers: 10 ccm der Diazolösung enthielten demnach 0.0189 g Diazomethan. 20 ccm der Diazolösung, mit überschüssiger *m*-Nitrobenzoesäure zur Reaktion gebracht, lieferten 0.1586 g Ester, statt 0.1629 g, die auf Grund der Titration berechnet sind. Nach 1-stündigem Stehen enthielt die Diazolösung in 10 ccm, nach unserer Titrationsmethode bestimmt, nur noch 0.0176 g Diazomethan. Der bei den beschriebenen Versuchen gewonnene *m*-Nitro-benzoesäuremethylester schmolz bei 78°.

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen wir bei Anwendung von Diazoäthan. Der Gehalt der Lösungen wurde mittels *m*-Nitro-benzoesäure in gleicher Weise bestimmt, wie dies für das Diazomethan angegeben worden ist. Beim Behandeln mit überschüssiger *m*-Nitrobenzoesäure ergaben 20 ccm Diazoäthan-Lösung 0.1100 g Ester, während aus der Titration 0.1101 g berechnet wurden. 20 ccm dieser

Diazoäthan-Lösung lieferten nach 15 Minuten langem Stehen 0.0983 g Ester, während auf Grund der Titration 0.1029 g zu erwarten waren. Dies ist die am wenigsten genau ausgefallene Analyse nach unserem Verfahren, da der Fehler hier ungefähr 5 % beträgt.

Bei der Titration mit ätherischer Jodlösung wurden auch beim Diazoäthan — genau so, wie bei dem Methanderivat — zu niedrige Zahlen erhalten:

10 ccm einer Diazoäthan-Lösung schienen auf Grund der Titration mit Jodlösung 0,0105 g Diazoverbindung zu enthalten, bei Anwendung der *m*-Nitro-benzoesäure-Methode dagegen 0.0153 g. Nach einstündigem Stehen war der Gehalt an Diazoäthan auf 0.0009 g in 10 ccm zurückgegangen: es ist hieraus zu schließen, daß der vorhandene Alkohol sehr schnell mit dem Diazoäthan in Reaktion getreten ist.

Die im Voranstehenden beschriebene Methode ist in allen Einzelheiten, wie auch in der Ausführung außerordentlich einfach, scheint aber auf 2—3 % genau zu sein. Mit Rücksicht auf die große Zersetzlichkeit der in Rede stehenden Diazoverbindungen muß dieses Resultat als sehr befriedigend bezeichnet werden. Unser Verfahren wird sich, aller Wahrscheinlichkeit nach, auch auf andere Diazoverbindungen, z. B. Diazopropan, Diazobutan und Diazopropylen, übertragen lassen.

Baltimore, 10. Mai 1910. Johns-Hopkins-Universität.

370. E. Bjelouss: Über die Einwirkung der Grignardschen Verbindungen auf Methyl-äthyl-acrolein und über die Herstellung einiger Diolefine.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen 29. Juli 1910.)

Als Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung der gemischten organischen Magnesiumverbindungen und Überführung der auf diese Weise erhaltenen sekundären Alkohole der Äthylenreihe in die Kohlenwasserstoffe mit dem konjugierten Komplexe C:C.C:C sollen hier die Einwirkungsprodukte der Äthyl-, Isobutyl- und Isoamylbromide auf das Methyl-äthyl-acrolein — mit deren Studium ich mich im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Grignard beschäftigte — kurz mitgeteilt werden.

Methyl-4-hepten-3-ol-5, $CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).CH(OH).CH_2.CH_3$, aus Äthylbromid und Methyl-äthyl-acrolein, $CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).CHO$ — dargestellt nach der von Grignard und

Abelmann[1]) ausgearbeiteten Methode — in bekannter Weise. Farblose, bewegliche Flüssigkeit von ziemlich starkem Geruch. Siedet bei 103—104° unter 75 mm. Ausbeute 88 %.

0.1373 g Sbst.: 0.3762 g CO_2, 0.1605 g H_2O.

$C_8H_{16}O$. Ber. C 75.00, H 12.50.
Gef. » 74.72, » 12.98.

$D_4^{25} = 0.8545$; $n_D^{25} = 1.44436$, woraus $\mathfrak{M} = 39.861$. Ber. $\mathfrak{M}$ 40.052.

Essigsäureester. Erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von 15 g des Alkohols und 18 g $(CH_3CO)_2O$ mit etwas entwässertem Natriumacetat auf 140°. Farblose, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Siedet bei 113° unter 80 mm.

0.1661 g Sbst.: 0.4278 g CO_2, 0.1565 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.59, H 10.06.
Gef. » 70.23, » 10.46.

Chlorid: dargestellt nach der von Norris[2]) angegebenen Methode. Zersetzliche, farblose Flüssigkeit. Sdp. 75—78° unter 53 mm.

0.2035 g Sbst.: 0.1951 g AgCl.

$C_8H_{15}Cl$. Ber. Cl 24.20. Gef. Cl 23.71.

Dimethyl-2.5-octen-5-ol-4, $CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).CH(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$, aus Isobutylmagnesiumbromid und $C_3H_6:C(CH_3).CHO$ in üblicher Weise. Farblose, bewegliche, stark riechende Flüssigkeit. Sdp. 108—111° unter 40 mm. Ausbeute 67.5 %.

0.1873 g Sbst.: 0.5256 g CO_2, 0.2181 g H_2O.

$C_{10}H_{20}O$. Ber. C 76.91, H 12.82.
Gef. » 76.53, » 13.03.

$D_4^{25} = 0.8444$; $n_D^{25} = 1.44503$, woraus $\mathfrak{M} = 49.175$. Ber. $\mathfrak{M}$ 49.258.

Essigsäureester, wie oben dargestellt. Farblose Flüssigkeit. Siedet bei 103—105° unter 20 mm.

0.2240 g Sbst.: 0.6004 g CO_2, 0.2285 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O_2$. Ber. C 72.73, H 11.11.
Gef. » 73.10, » 11.41.

Chlorid: dargestellt wie das oben genannte. Farblose, leicht zersetzliche Flüssigkeit, die unter Salzsäure-Verlust bei 76—79° unter 13 mm siedet.

0.2202 g Sbst.: 0.1554 g AgCl.

$C_{10}H_{19}Cl$. Ber. Cl 20.31. Gef. Cl 17.45.

Dimethyl-2.6-nonen-6-ol-5, $CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).CH(OH).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, durch Kombination von Isoamyl-

[1]) Abelmann, Thèse, Lyon 1910.
[2]) Amer. Chem. Journ. **38**, 638.

bromid und $C_3H_6:C(CH_3).CHO$. Farblose, bewegliche Flüssigkeit von fademGeruch. Sdp. 110—112° unter 19 mm. Ausbeute 80 %.

0.1954 g Sbst.: 0.5536 g CO_2, 0.2298 g H_2O.

$C_{11}H_{22}O$. Ber. C 77.65, H 12.94.
Gef. » 77.27, » 13.16.

$D_4^{25} = 0.8441$; $n_D^{25} = 1.44782$, woraus $\mathfrak{M} = 53.896$. Ber. $\mathfrak{M}$ 53.840.

Essigsäureester. Farblose Flüssigkeit, die bei 122—125° unter 31 mm siedet.

0.2293 g Sbst.: 0.6142 g CO_2, 0.2390 g H_2O.

$C_{13}H_{24}O_2$. Ber. C 73.24, H 11.27.
Gef. » 73.05, » 11.64.

Chlorid: farblose Flüssigkeit. Siedet unter Salzsäure-Abspaltung bei 93—95° unter 18 mm.

0.1847 g Sbst.: 0.1190 g AgCl.

$C_{11}H_{21}Cl$. Ber. Cl 18.81. Gef. Cl 15.93.

Um die eben beschriebenen sekundären Alkohole durch Wasserabspaltung in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit den konjugierten Doppelbindungen C:C.C:C überzuführen, wandte ich die von Zelinsky[1]) empfohlene krystallisierte Oxalsäure an, mittels welcher ich bessere Ausbeuten erzielen konnte, als mit den anderen üblichen wasserentziehenden Mitteln: Kaliumbisulfat, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, sowie Einwirkung von Chinolin auf die Chloride der Alkohole.

Methyl-4-heptadien-2.4, $CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).CH:CH.CH_3$. 8—9 g Methylheptenol werden mit etwa 30 g krystallisierter Oxalsäure auf 125° erhitzt. Farblose, flüchtige, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 131—132° siedet. Ausbeute 66 %.

0.2070 g Sbst.: 0.6612 g CO_2, 0.2423 g H_2O.

C_8H_{14}. Ber. C 87.27, H 12.73.
Gef. » 87.12, » 13.10.

$D_4^{25} = 0.7551$; $n_D^{25} = 1.46211$, woraus $\mathfrak{M} = 40.016$. Ber. $\mathfrak{M}$ 38.136[2]).

Dimethyl-2.5-octadien-3.5, $CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).CH:CH.CH(CH_3)_2$. Flüchtige, farblose Flüssigkeit. Sdp. 165°. Ausbeute 50—55 %.

0.2539 g Sbst.: 0.8060 g CO_2, 0.3002 g H_2O.

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.96, H 13.04.
Gef. » 86.58, » 13.23.

$D_4^{25} = 0.7754$; $n_D^{25} = 1.46136$, woraus $\mathfrak{M} = 48.87$. Ber. $\mathfrak{M}$ 47.342.

---

[1]) Diese Berichte **34**, 3249 [1901].

[2]) Diese Exaltation ist für die Verbindungen mit dem Komplexe C:C.C:C eine normale Erscheinung (Brühl, diese Berichte **40**, 878 [1907]).

Dimethyl-2.6-nonadien-4.6, $CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).CH:CH.CH_2.CH(CH_3)_2$. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 185—189°. Ausbeute 60 %.

0.1800 g Sbst.: 0.5708 g CO_2, 0.2195 g H_2O.

$C_{11}H_{20}$. Ber. C 86.84, H 13.16.
Gef. » 86.47, » 13.55.

$D_4^{25} = 0.7779$; $n_D^{25} = 1.46189$, woraus $\mathfrak{M} = 53.707$. Ber. $\mathfrak{M}$ 51.945.

Die nähere Beschreibung der hier aufgezählten Verbindungen, wie auch die Untersuchungen über die Einwirkung anderer organischer Magnesiumverbindungen auf das Methyl-äthyl-acrolein behalte ich mir für die nächste Zukunft vor.

Institut chimique de l'Université de Nancy.

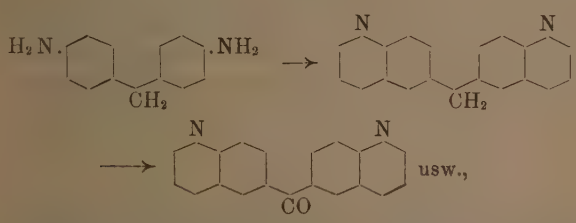
---

371. W. Borsche und G. A. Kienitz: Chinolin- und Indolderivate aus 4.4'-Diamido-diphenylmethan.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 25. Juli 1910.)

Durch eine Untersuchung über die Farbstoffe der Isocyanin-Gruppe, die wir im Frühjahr 1908 in Angriff genommen hatten, aber in Rücksicht auf die bald darauf erschienene Veröffentlichung von Vongerichten und Höfchen[1]) unvollendet abbrechen mußten, wurden wir u. a. auch veranlaßt, uns mit der Darstellung von Chinolinverbindungen aus *p,p'*-Diamido-diphenylmethan zu beschäftigen. Sie sollten zu *p,p'*-Dichinolylketonen oxydiert und diese dann, ähnlich wie Michlersches Keton, in Phenyldichinolylmethan-Farbstoffe übergeführt werden:



die wir auf ihre Beziehungen zu dem Jacobsenschen »Chinolinrot«, das aus Teer-Chinolin und Benzotrichlorid entsteht und vielleicht dem Malachitgrün ähnlich konstituiert ist, untersuchen wollten.

---

[1]) Diese Berichte **41**, 3054 [1908].

Diamido-diphenylmethan läßt sich, wie wir fanden, nach der Methode von Skraup unter bestimmten Bedingungen leidlich glatt in *p,p*-Dichinolylmethan verwandeln. Da wir aber bei der Oxydation dieser Verbindung zum Hydrol oder Keton auf Schwierigkeiten stießen und sich uns ebensolche auch entgegenstellten, als wir es unternahmen, einige andere Chinolinsynthesen vom Anilin auf die Diphenylmethanbase zu übertragen, haben wir auf ein Weiterarbeiten in dieser Richtung zunächst verzichtet, aus dem Rest unseres Ausgangsmaterials 4.4'-Dihydrazino-diphenylmethan,

$$H_2N.NH.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.NH.NH_2,$$

bereitet und aus diesem im Anschluß an frühere Versuche des einen von uns[1]) durch Kombination mit *R*-Pentanon, *R*-Hexanon und *R*-Heptanon einen neuen Typus von Indol-Derivaten dargestellt, in denen zwei Indol-Moleküle in *p*-Stellung zum Stickstoff durch eine Methylengruppe verknüpft und den Pyrrolkernen Ketten von drei, vier oder fünf Methylengruppen ringförmig angegliedert sind.

Experimentelles.

p,p'-Dichinolyl-methan, $C_{19}H_{14}N_2$.

42 g 4.4'-Diamido-diphenylmethan werden in einem 2-l-Kolben mit 61 g Arsensäure, 100 ccm Glycerin und 65 ccm konzentrierter Schwefelsäure vermischt und unter gutem Umschütteln bis zum Eintreten der Reaktion erhitzt. Man nimmt vom Feuer, bis sie abgelaufen ist, und erhält das Gemisch danach noch etwa zwei Stunden in ruhigem Sieden. Nach dem Erkalten wird es mit Wasser verdünnt und mit zwanzigprozentiger Natronlauge übersättigt, die das Reaktionsprodukt in schwarzen, pechartigen, sich fest an die Kolbenwände heftenden Massen abscheidet. Man gießt die überstehende Flüssigkeit davon ab, spült mehrmals mit Wasser nach und trocknet, indem man den Kolben in ein auf 140° erwärmtes Ölbad bringt und gleichzeitig einen kräftigen Strom trocknen Kohlendioxyds hindurchleitet. Ist alle Feuchtigkeit entfernt, so löst man den Rückstand in ca. 150 ccm heißem Anilin und destilliert das Basengemisch ohne Thermometer aus einem Fraktionierkolben mit tief angesetztem Ablaufrohr. Zunächst verdampft das Anilin. Sobald statt seiner ein gelbes Sublimat erscheint, wechselt man die Vorlage und erhitzt weiter, bis alles Dichinolyl-methan übergegangen und im Destillationsgefäß nur noch eine kohlige Masse enthalten ist.

---

[1]) Ann. d. Chem. **359**, 49 [1907].

Das überdestillierte, rohe Dichinolylmethan bildet ein zähflüssiges, bräunliches Öl von höchst unangenehmem Geruch, das bei längerem Aufbewahren allmählich krystallin erstarrt und dann durch Verreiben und wiederholtes Auswaschen mit kaltem Äther von öligen Beimengungen leicht befreit werden kann. Es bleibt dabei als bräunlichgelbes Krystallpulver zurück, das sich um 140° verflüssigt; die Ausbeute an diesem beträgt in der Regel 10—11 g. Zur weiteren Reinigung wird es in verdünnter Salzsäure gelöst, einige Stunden mit Tierkohle gekocht, aus der filtrierten Flüssigkeit durch Ammoniak wieder abgeschieden und schließlich aus Alkohol oder Chloroform umkrystallisiert. Man erhält so farblose Nadeln vom Schmp. 160°.

0.1599 g Sbst.: 0.4951 g CO_2, 0.0780 g H_2O.

$C_{19}H_{14}N_2$. Ber. C 84.38, H 5.22.
Gef. » 84.44, » 5.50.

Aus der alkoholischen Lösung der Base fällt Pikrinsäure ein schwerlösliches Pikrat in hellgelben, kurzen Nadeln, die bei 195—197° schmelzen.

4.4'-Dihydrazino-diphenylmethan, $C_{13}H_{16}N_4$.

20 g Diamido-diphenylmethan werden durch 150 ccm zwölfprozentige Salzsäure in Chlorhydrat übergeführt, mit 14 g Nitrit in 50 ccm Wasser diazotiert und nach der Methode von E. Fischer zum Hydrazin reduziert. Dieses krystallisiert aus Benzol in farblosen Blättchen vom Schmp. 71—72°, verändert sich aber beim Aufbewahren schon nach wenigen Stunden und zerfließt zu einem bräunlichen, stark nach Diphenylmethan riechenden Harz.

0.1942 g Sbst.: 0.4892 g CO_2, 0.1302 g H_2O.

$C_{13}H_{16}N_4$. Ber. C 68.34, H 7.06.
Gef. » 68.70, » 7.50.

Etwas haltbarer als das freie Hydrazin ist sein Chlorhydrat, das sich aus der Lösung der Base in heißer Salzsäure als weißes Krystallpulver ausscheidet. Wir haben es mit Eiswasser ausgewaschen, erst auf Ton, dann bei 105° im Trockenschrank getrocknet und in dieser Form zu den folgenden Versuchen verwandt.

Dibenzal-dihydrazino-diphenylmethan,

$$CH_2(C_6H_4.NH.N:CH.C_6H_5)_2.$$

2 g Dihydrazino-diphenylmethan-chlorhydrat wurden in 30 ccm Wasser gelöst, 2 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser, dann Alkohol bis zur Klärung und schließlich 1.5 g Benzaldehyd hinzugefügt. Die Bildung des Hydrazons war nach wenigen Augenblicken vollendet. Es

ist unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff; aus Eisessig krystallisiert es in gelblichen Blättchen vom Schmp. 193—194°.

0.2150 g Sbst.: 0.6319 g CO_2, 0.1170 g H_2O.

$C_{27}H_{24}N_4$. Ber. C 80.13, H 5.98.
Gef. » 80.16, » 6.09.

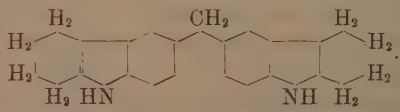
Unter denselben Bedingungen erhielten wir das Diphenylmethan-dihydrazon des Traubenzuckers, $CH_2[C_6H_4.NH.N{:}CH.(CH.OH)_4.CH_2.OH]_2$, als dunkelgelbes Krystallpulver, das sich nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure bei 122—123° unter lebhaftem Aufschäumen verflüssigt:

0.1322 g Sbst.: 0.2628 g CO_2, 0.0786 g H_2O. — 0.1512 g Sbst.: 13.7 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{25}H_{36}O_{10}N_4$. Ber. C 54.31, H 6.57, N 10.17.
Gef. » 54.22, » 6.66, » 10.34.

Das Aceton-Kondensationsprodukt des Hydrazins fällt in langen, bräunlichen Nadeln aus, die sich leicht in Alkohol, Äther usw. lösen und durch warme, verdünnte Schwefelsäure ziemlich glatt wieder in die Komponenten gespalten werden. Beim Verschmelzen mit Chlorzink liefern sie das entsprechende Indol, das wir aber nicht näher untersucht haben.

p, p'-Bis-[*α*,*β*-tetramethylen-indolyl-]methan,



Eine Lösung von Dihydrazino-diphenylmethan in verdünntem Alkohol trübt sich, mit der berechneten Menge *R*-Hexanon versetzt, milchig und scheidet nach einigem Stehen das Hydrazon als bräunliche, sehr veränderliche Krystallmasse ab. Wenn man es gelinde mit Eisessig erwärmt, wird es zunächst ohne auffällige Erscheinungen gelöst. Dann färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün, schließlich rotbraun; gleich darauf fällt ein gelbliches Krystallpulver aus, das nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Aceton um 265° schmilzt und der Analyse nach in derselben Weise wie die früher[1]) beschriebenen Tetrahydro-carbazole durch Abspaltung von Ammoniak aus dem Hydrazon entstanden ist.

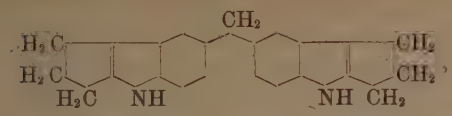
0.1534 g Sbst.: 0.4752 g CO_2, 0.1030 g H_2O.

$C_{25}H_{26}N_2$. Ber. C 84.68, H 7.40.
Gef. » 84.49, » 7.51.

Unter den gleichen Bedingungen entsteht aus *R*-Pentanon-diphenylmethan-dihydrazon,

[1]) loc. cit.

p,p'-Bis-[α,β-trimethylen-indolyl-]methan,

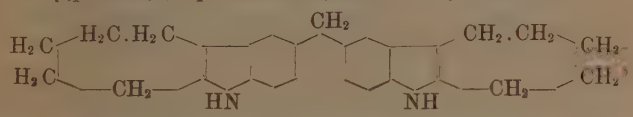


doch muß in diesem Fall etwas länger mit Eisessig erwärmt und das Indol durch Wasser aus der Lösung gefällt werden, sobald sie sich rotbraun gefärbt hat. Es krystallisiert aus verdünnter Essigsäure als gelbliches Pulver vom Schmp. 262°.

0.1601 g Sbst.: 0.4960 g CO_2, 0.0993 g H_2O.

$C_{23}H_{22}N_2$. Ber. C 84.60, H 6.80.
Gef. » 84.49, » 6.94.

p,p'-Bis-[α,β-pentamethylen-indolyl-]methan,



endlich wird aus dem harzigen, rötlichgelben Suberon-diphenylmethandihydrazon in bräunlichen, in Eisessig ziemlich schwierig löslichen Krystallkörnern erhalten; es sintert, bis 300° erhitzt, zusammen, ohne eigentlich zu schmelzen.

0.1112 g Sbst.: 0.3446 g CO_2, 0.0866 g H_2O.

$C_{27}H_{30}N_2$. Ber. C 84.75, H 7.91.
Gef. » 84.52, » 8.10.

Der größte Teil des *p,p'*-Diamido-diphenylmethans, das wir zu den soeben beschriebenen Versuchen verwandten, wurde uns auf unsere Bitte von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt. Wir sagen ihnen dafür hier nochmals unseren wärmsten Dank.

---

372. Adolf Baeyer: Über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Dimethyl-pyron.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

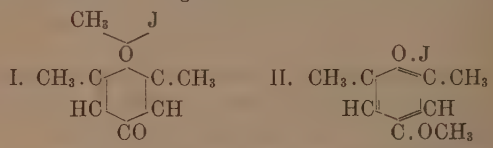
(Eingegangen am 1. August 1910.)

In der ersten, gemeinsam mit V. Villiger veröffentlichten Abhandlung »über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs« heißt es[1]) unter der Überschrift »Oxoniumtheorie«: »Der naheliegendste Gedanke

[1]) Diese Berichte **34**, 2681 [1901].

ist daher, wie Collie und Tickle[1]) es bei den Salzen des Dimethylpyrons getan haben, anzunehmen, daß der Sauerstoff ebenso zwei- und vierwertig auftritt wie der Stickstoff drei- und fünfwertig. Allerdings ist man noch nicht imstande gewesen, ein dem Tetramethylammoniumhydroxyd entsprechendes Trimethyloxoniumhydroxyd darzustellen, und unsere darauf hinzielenden Versuche haben auch nur ein negatives Resultat ergeben. So ist Jodmethyl auch bei langem Stehen ohne Einwirkung auf das Dimethylpyron, und Dimethylsulfat liefert damit zwar einen gelben Sirup, der aber offenbar ein Methylsulfat des Trimethylpyrons nicht enthält, da er mit Ammoniak eine Base liefert, von Kali dagegen unter Rotfärbung zersetzt wird.«

Fünf Jahre später hat Kehrmann[2]) den Versuch mit Dimethylsulfat wiederholt und aus dem gelben Sirup ein wohlcharakterisiertes Jodid isoliert, welches er für ein Salz des Trimethylpyroniums hielt, da es beim Erhitzen in Jodmethyl und Dimethylpyron zerfällt. Er diskutiert schließlich die möglichen Formeln:



und sagt: »Formel I ist weitaus am wahrscheinlichsten, Formel II nicht ausgeschlossen.«

Wenn die Formel I richtig wäre, so würde die Entdeckung des Jodmethylates von fundamentalem Wert für die Oxoniumtheorie sein, weil die Formel I einem Trimethyloxoniumjodid entspricht. Es ist daher schwer verständlich, weshalb Kehrmann die in Aussicht gestellte weitere Untersuchung nicht ausgeführt hat.

Da nun vier Jahre seitdem verflossen sind, habe ich die weitere Verfolgung meiner vor neun Jahren begonnenen Versuche selbst in die Hand genommen und mittels der damals schon beobachteten Base bewiesen, daß das Jodmethylat des Dimethyl-pyrons nicht ein Analogon des Trimethyl-oxoniumjodids ist.

Die Untersuchung wurde sehr erleichtert durch die Anwendung der Überchlorsäure, welche K. A. Hofmann mit so viel Erfolg zum Studium von schwach basischen Substanzen benutzt hat, da die Perchlorate der meisten hier in Betracht kommenden Verbindungen prachtvoll krystallisieren und schwer löslich sind.

Übergießt man das Produkt der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Dimethylpyron mit Überchlorsäure, so entsteht sofort ein dicker

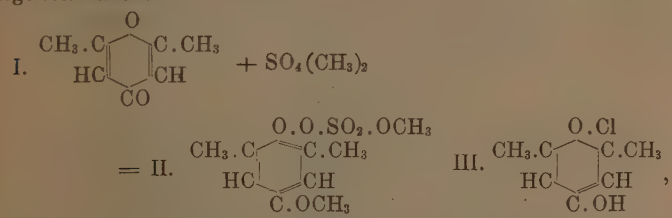
[1]) Proc. Chem. Soc. **75**, 710 [1899].

[2]) Kehrmann und Duttenhöfer, diese Berichte **39**, 1299 [1906].

Krystallbrei des Perchlorates, welches dem Jodmethylat entspricht, da es sich auf Zusatz von Überchlorsäure zu einer Lösung des letzteren ebenfalls augenblicklich abscheidet. Das Perchlorat sowie das Jodid liefern, mit Ammoniumcarbonat-Lösung in der Kälte übergossen, augenblicklich Methoxy-lutidin:

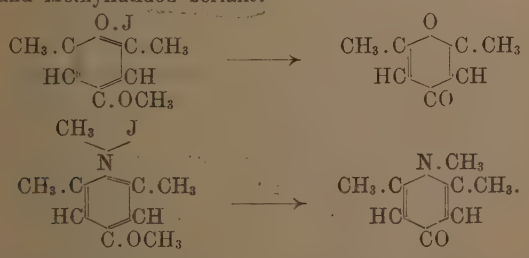
woraus unzweideutig folgt, daß die von Kehrmann bevorzugte Formel I nicht richtig ist, sondern Formel II oder eine äquivalente.

Die Addition von Dimethylsulfat zu Dimethylpyron erfolgt daher folgendermaßen:



und man wird vielleicht nicht fehlgehen, wenn man die Salze des Dimethyl-pyrons ebenso auffaßt der Formel III entsprechend, wobei ich bemerken möchte, daß die Bildung anomaler Salze nach meiner Meinung ebensowenig als Gegenbeweis gelten kann, wie die Bildung des sauren essigsauren Kaliums als Grund gegen die Annahme, daß die Essigsäure eine einbasische Säure ist.

Die Beobachtung von Kehrmann, daß das Jodmethylat beim Erhitzen in Jodmethyl und Dimethylpyron zerfällt, steht im Einklang mit dem von Conrad[1]) beschriebenen Verhalten des Jodmethylats des Methoxylutidins gegen Silberoxyd, da dieses hierbei in Methylalkohol und Methyllutidon zerfällt:



Die freie Base scheint nicht zu existieren, Alkalien färben die Lösungen der Salze sofort gelb und später rot. Die wäßrige Lösung

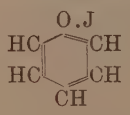
[1]) Diese Berichte 22, 81 [1889].

des Perchlorates enthält nach einiger Zeit freie Überchlorsäure und Dimethylpyron, offenbar entstanden durch Verseifung der Methoxygruppe durch die Mineralsäure. Versetzt man dagegen die wäßrige Lösung des Perchlorates mit essigsaurem Natrium oder Magnesiumcarbonat, so wird zwar die Methoxygruppe nicht verseift, die Base aber umgelagert, da das Produkt mit Überchlorsäure nicht mehr das Perchlorat liefert.

Einige primäre und sekundäre Basen geben mit dem Perchlorat gut krystallisierende Perchlorate, deren Studium noch nicht beendet ist.

Nomenklatur.

Um die in Frage kommenden Verbindungen benennen zu können, schlage ich vor, die den Salzen entsprechende Grundsubstanz



Pyroxoniumjodid zu nennen. Das Jodid von Kehrmann ist demnach das Dimethyl-methoxyl-pyroxoniumjodid. Man könnte diese Verbindung auch als Methoxyl-lutoxoniumjodid bezeichnen; ich halte es aber nicht für zweckmäßig, eine kleine Abkürzung durch Schaffung eines neuen Namens zu erkaufen.

Decker hat die Grundsubstanz Pyryliumjodid genannt[1]); ich kann mich aber nicht entschließen, diesen Namen zu gebrauchen, da er dem Gedächtnis gar keinen Anhaltspunkt liefert. Außerdem läßt sich meine Nomenklatur leichter verallgemeinern. Decker nennt die Schwefelverbindung Thiopyrylium, ich würde sie mit dem Namen Pyrothionium bezeichnen, der jedenfalls der Konstitution besser Rechnung trägt.

Experimentelles.

Perchlorat des Dimethyl-*p*-methoxy-pyroxoniums.

Kehrmann hat zur Darstellung seines Jodmethylates das Gemenge von Dimethylpyron mit Dimethylsulfat 4—5 Wochen stehen gelassen. Man erreicht aber dasselbe, wenn man das Gemenge in einem Reagensrohr über freiem Feuer erhitzt, bis es sich orange färbt; fügt man nach dem Abkühlen 20-prozentige Überchlorsäure hinzu, so erhält man sofort einen Krystallbrei von Perchlorat, das durch eine Verunreinigung orange gefärbt erscheint. Bei der Darstellung in

---

[1]) Decker und v. Fellenberg, Ann. d. Chem. **356**, 286 [1907].

größerem Maßstabe empfiehlt es sich, die Temperatur von 50° nicht zu überschreiten.

20 g fein gepulvertes und im Vakuum getrocknetes Dimethylpyron werden mit 25 g Dimethylsulfat auf 50° erwärmt, bis sich alles gelöst hat, was 2—3 Stunden in Anspruch nimmt. Der erkaltete orangefarbene Sirup wird darauf unter Eiskühlung mit 65 g 20-prozentiger Überchlorsäure versetzt, 2 Stunden in Eis stehen gelassen, und der orangefarbene Krystallbrei darauf auf der Nutsche abgesaugt, mit wenig Eiswasser und darauf mehrmals mit Aceton gewaschen. Ausbeute 24 g. Zur Reinigung krystallisiert man am besten aus heißem Holzgeist um, und wiederholt dies, wenn die Substanz nicht ganz farblos geworden ist. Ausbeute 18—20 g.

Aus Holzgeist scheidet sich das Perchlorat in ganz farblosen, salmiakähnlichen Krystallen aus, die in Alkohol und Aceton schwer löslich sind. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, in heißem leicht und läßt sich daraus umkrystallisieren, wenn man schnell abkühlt. Längeres Erhitzen mit Wasser verträgt die Substanz dagegen nicht, indem sie dadurch in Dimethylpyron zurückverwandelt wird. 1 g Perchlorat, in 100 ccm Wasser gelöst, wurde 5 Minuten lang gekocht; die mit Kochsalz gesättigte und erkaltete Lösung lieferte beim Ausäthern reines Dimethylpyron vom Schmp. 134°.

Die kalte wäßrige Lösung schmeckt bittersalzig und reagiert zunächst neutral, nach kurzem Stehen aber sauer. Nach 2-stündigem Stehen lieferte sie beim Ausäthern reichlich Dimethylpyron. Es erklärt sich dies Verhalten dadurch, daß die freie Base nicht existenzfähig zu sein scheint, obgleich sie in den Salzen die Rolle einer starken Base spielt. Beim Lösen in Wasser wird nur ein geringer Bruchteil hydrolytisch gespalten; da dieser Prozeß wegen der sofort erfolgenden Zersetzung der Base nicht umkehrbar ist, schreitet er bis zur vollständigen Spaltung in Überchlorsäure und Dimethylpyron fort. Sorgt man dafür, daß die frei werdende Überchlorsäure neutralisiert wird, so bildet sich nicht Dimethylpyron, sondern ein Derivat, welches die Methoxylgruppe noch enthält, wie weiter unten gezeigt werden wird.

0.2218 g Sbst.: 0.3269 g CO_2, 0.0966 g H_2O. — 0.2202 g Sbst.: 0.1338 g AgCl.

$C_8H_{11}ClO_6$. Ber. C 40.25, H 4.61, Cl 14.88.
Gef. » 40.20, » 4.87, » 15.02.

Einwirkung von Ammoniak auf das Perchlorat.

p-Methoxy-lutidin.

Eine wäßrige Lösung von Ammoniumcarbonat verwandelt das Perchlorat fast augenblicklich in *p*-Methoxy-lutidin. Übergießt man eine

Messerspitze des fein gepulverten Salzes in einem Reagensrohr mit etwa 2 ccm der Lösung, so löst sich im ersten Augenblick alles klar auf, aber schon nach 10 Sekunden trübt sich die Flüssigkeit milchig unter Abscheidung des öligen Methoxy-lutidins, welches, mit Äther extrahiert, und in wenig Wasser gelöst, auf Zusatz von viel wäßriger Pikrinsäurelösung das charakteristische Pikrat des Methoxylutidins in Prismen oder rautenförmigen Blättchen vom Schmp. 154° liefert.

Zur Darstellung einer größeren Menge wurden 5 g Perchlorat mit 20 ccm Ammoniumcarbonatlösung von 15°, übergossen und unter Umschütteln stehen gelassen. Nach dem Sättigen mit Ammoniumsulfat mit Äther extrahiert, das erhaltene Öl in wenig Wasser gelöst, mit viel wäßriger Pikrinsäure gefällt. Ausbeute 5.8 g.

Zur Analyse wurde das Pikrat aus heißem Wasser umkrystallisiert, aus dem es sich in zentimetergroßen, rautenförmigen Tafeln ausscheidet vom Schmp. 154°.

0.1889 g Subst.: 0.3182 g CO_2, 0.0688 g H_2O. — 0.1940 g Subst.: 27.3 ccm N (17°, 715 mm).

$C_{14}H_{14}N_4O_8$. Ber. C 45.90, H 3.83, N 15.30.
Gef. » 46.08, » 4.07, » 15.54.

Zum Vergleich wurde das γ-Methoxy-lutidin nach der Methode von Conrad[1]) dargestellt durch 2-stündiges Erhitzen auf 150° des aus Lutidon und Fünffachchlorphosphor erhaltenen Chlorlutidins mit Natriummethylat. Das Produkt verhielt sich genau ebenso wie das oben beschriebene. Beim Eintröpfeln einer wäßrigen Pikrinsäurelösung in die wäßrige Lösung der Substanz bildet sich eine sofort wieder verschwindende Trübung; erst auf Zusatz einer größeren Menge der Pikrinsäurelösung bildet sich eine beständige ölige Trübung, welche sich schnell in die oben beschriebenen Krystalle verwandelt. Auch der Schmp. 154° stimmt völlig überein.

Das Perchlorat liefert nicht nur mit Ammoniak, sondern auch mit primären und sekundären Basen charakteristische Reaktionen, über welche demnächst berichtet werden soll.

Verhalten der in Freiheit gesetzten Base in wäßriger Lösung.

Wenn man die wäßrige Lösung des Perchlorats mit kohlensaurer Magnesia oder Natriumacetat versetzt und so die Bildung freier Überchlorsäure verhindert, so erhält man beim Stehen nicht Dimethylpyron, sondern den Methyläther des in der Mitte des Moleküls

[1]) Diese Berichte **20**, 164 [1887]; **22**, 81 [1889].

enolisierten Diacetyl-acetons, welches ich als *symm.* Enol bezeichnen möchte:

$$CH_3.CO.CH_2.C(OCH_3):CH.CO.CH_3.$$

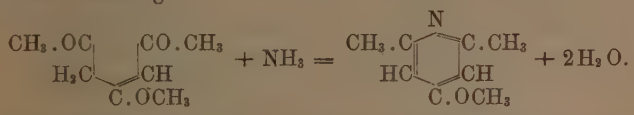
5 g Perchlorat, in 200 ccm Wasser kalt gelöst, mit 3 g Magnesiumcarbonat versetzt, 2 Stunden geschüttelt. Nach Zusatz von Kochsalz trübt sich die gelbe Flüssigkeit milchig und gibt beim Ausschütteln mit Äther ein farbloses Öl, das in Wasser leicht löslich ist. Eine 1-prozentige Lösung des Perchlorats, mit Natriumacetat versetzt, lieferte nach eintägigem Stehen dieselbe Substanz.

Die Zusammensetzung dieser Substanz, welche nicht analysiert wurde, geht aus folgenden Beobachtungen hervor.

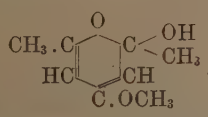
1. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, enthält also kein Diacetylaceton.

2. Ebenso liefert sie mit Kupferacetat nicht die charakteristische Kupferverbindung des Diacetylacetons; setzt man aber zu dieser Lösung etwas verdünnte Schwefelsäure und kocht auf, so bildet sich Diacetylaceton, wie man aus der durch Zusatz von Natriumacetat entstehenden Fällung des Kupfersalzes des Diacetylacetons erkennt.

3. Ammoniumcarbonat liefert mit der Substanz in der Kälte allmählich, in der Wärme augenblicklich Methoxy-lutidin, kenntlich an der Bildung des Pikrates vom Schmp. 153—154°, offenbar nach folgender Gleichung:



Ausgeschlossen ist übrigens für diese Substanz nicht die ringförmige Formel:



Welche von beiden Formeln die richtige ist, wird hoffentlich die weitere Untersuchung lehren.

Schließlich spreche ich Hrn. Hermann Heß für seine treffliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank aus.

373. A. Binz und Th. Marx: Rongalit und Aminsalze.

(7. Mitteilung über Hydrosulfit.)

[Aus dem Chemischen Institut der Handelshochschule Berlin.]

(Eingegangen am 1. August 1910.)

Das starke Reduktionsvermögen der Sulfoxylate, insbesondere des Hydrosulfits und des Rongalits (formaldehyd-sulfoxylsaures Natrium, $CH_2(OH).O.SONa$), kann nicht ihre charakteristische Eigenschaft genannt werden, denn sie ist vielen Verbindungen eigen. Theoretisch merkwürdiger sind folgende Erscheinungen:

1. Die Festigkeit der Sauerstoffbrücke, wie sie zurzeit im Molekül des Hydrosulfits und des Rongalits angenommen wird[1]).

2. Der spontane Übergang des Sulfoxylschwefels in Sulfonschwefel[2]).

3. Die Bildung unlöslicher Verbindungen mit salzsauren Aminen[3]).

4. Die Beschleunigung der Reduktionswirkung des Rongalits durch scheinbar indifferente Zusätze[4]).

Die vorliegende Arbeit und die darauf folgende haben Reaktionen 3 und 4 zum Gegenstand.

Die Eigentümlichkeit des Rongalits, mit Salmiak, Anilinchlorhydrat und anderen derartigen Salzen Niederschläge zu geben, welche den Sulfoxylschwefel als solchen enthalten, war ursprünglich nur bei Gegenwart von Formaldehyd hervorgetreten (s. die vorletzte Mitteilung), wodurch eine Aufklärung der Reaktion erschwert wurde. Inzwischen haben wir gefunden, daß Rongalit mit den Chlorhydraten von *o*-Toluidin und Anthranilsäure auch ohne Formaldehyd-Zusatz zu krystallinischen Verbindungen zusammentritt.

Ihr Entstehen läßt sich so erklären, daß zunächst die gleiche Kondensation erfolgt wie beim Erwärmen von Rongalit mit freien Basen[5]):

$$R.NH_2 + HO.CH_2.O.SONa = R.NH.CH_2.O.SONa + H_2O,$$

nur daß die Reaktion nach unserer Ausführung mit den Salzen der Basen schon in der Kälte stattfindet:

$$R.NH_2, HCl + HO.CH_2.O.SONa$$
$$= R.NH.CH_2.O.S.OH + NaCl + H_2O.$$

[1]) Reinking, Dehnel und Labhardt, diese Berichte **38**, 1069 [1905]. A. Binz, diese Berichte **37**, 3549 [1904]; **42**, 381 [1909].

[2]) Binz a. a. O.; diese Berichte **41**, 3382 [1908], zusammen mit E. Isaac. Fromm und Palma, diese Berichte **39**, 3318 [1906].

[3]) Binz und Isaac, diese Berichte **41**, 3382 [1908].

[4]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 184381 [1906].

[5]) Reinking, Dehnel und Labhardt a. a. O.

Im Falle des Ammoniumchlorids (s. Binz und Isaac) und des Hydroxylaminsalzes (s. unten) ließ sich die intermediäre Entstehung dieser Zwischenprodukte nachweisen.

In der zweiten Phase reagieren die so entstandenen stickstoffhaltigen Derivate der Formaldehydsulfoxylsäure mit einem weiteren Molekül Aminchlorhydrat unter Ausscheidung von Krystallen nach vielleicht folgender Gleichung:

$$R.NH.CH_2.O.S(OH) + R.NH_2, HCl = R.NH.CH_2.O.S(OH), NH_2.R + HCl.$$

Somit würde die Ausscheidung einfach darauf beruhen, daß die substituierte Rongalitsäure mit aromatischen Basen schwer lösliche Salze bildet. Dem entspricht es, daß durch kalte, verdünnte Natronlauge ungefähr die Hälfte der angewandten Basen abgespalten wird. Ob indessen nicht doch noch kompliziertere Molekülbildungen eintreten, konnten wir nicht entscheiden, weil die betreffenden Substanzen nicht die zur Molekulargewichtsbestimmung notwendige Beständigkeit haben.

Die von uns gefundenen Rongalit-Reaktionen sind nicht nur für die Formaldehydsulfoxylsäure charakteristisch; sie erscheinen vielmehr als spezifische Eigentümlichkeit des Sulfoxylschwefels, indem auch Natriumhydrosulfit mit Toluidinchlorhydrat und anderen Aminsalzen krystallinische Niederschläge gibt[2]). Diese sind aber äußerst oxydabel und zersetzlich und für die quantitative Untersuchung nicht geeignet.

Experimenteller Teil.

1. Salzsaures *o*-Toluidin und Rongalit.

7.7 g technischer Rongalit in 15 ccm Wasser wurden in der Kälte mit 10.8 g reinem *o*-Toluidin und 12.5 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.12 in 25 ccm Wasser versetzt. Nach fünf Minuten trat geringe Abscheidung ein, von der abfiltriert wurde, weil sie unrein aussah. Nach weiteren 25 Minuten hatte sich ein weißer Krystallbrei ausgeschieden, der nach dem Trocknen im Vakuum 3 g wog und allmählich schwach gelb wurde. Schmp. 101—104°. Läßt man das Reaktionsgemisch länger stehen, so steigt die Ausbeute auf das 3-fache. Die Substanz ist dann aber weniger rein. Indigcarmin wird in der Wärme reduziert, eine Eigenschaft, die auch beim längeren Aufbewahren der Substanz nicht verloren geht. Der Reduktionsgrad ließ

[2]) Lumière und Seyewetz, Chem. Zentralbl. **1905**, I, 439.

sich nur unvollkommen durch Titrieren mit Jod feststellen, da die Substanz sich in warmem Wasser zusammenballt und dabei zum Teil schon zersetzt wird.

0.1222 g Sbst.: 0.2756 g CO_2, 0.0728 g H_2O. — 0.1247 g Sbst.: 0.2806 g CO_2, 0.0788 g H_2O. — 0.1613 g Sbst.: 13 ccm N (15°, 768 mm).

Bei einer zweiten Darstellung ergaben die Analysen:

0.1224 g Sbst.: 0.2730 g CO_2, 0.0778 g H_2O. — 0.1529 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 746 mm). — 0.1444 g Sbst. (mit Soda-Salpeter verschmolzen): 0.1152 g $BaSO_4$.

$CH_3.C_6H_4.NH.CH_2O.SOH$, $C_6H_4(CH_3).NH_2$:

$C_{15}H_{20}N_2SO_2$. Ber. C 61.44, H 7.22, N 9.58, S 10.94.
Gef. » 61.51, » 6.63, » 9.54, » — .
» » 61.32, » 6.89, » — » — .
» » 60.82, » 7.06, » 9.42, » 10.95.

Bei dieser Darstellungsmethode kommen 0.2 g Gramm-Mol. Toluidinchlorhydrat auf nicht ganz 0.1 Gramm-Mol. Formaldehydnatriumsulfoxylat, wobei den Verunreinigungen im technischen Rongalit Rechnung getragen ist. Nimmt man dagegen Rongalit im Überschuß, so erhält man zwar ebenfalls schöne, krystallinische Ausscheidungen, die Zusammensetzung ist aber eine schwankende. Wir beschränken uns auf Wiedergabe der Prozentzahlen:

Je 5.4 g *o*-Toluidin wurden als Chlorhydrat in kaltem Wasser gelöst zusammen mit:

1. 7 g technischem Rongalit. Die abgesaugten Krystalle wurden ohne Auswaschen auf Ton getrocknet. Aschefrei.

Gef. C 55.93, 55.89, H 5.84, 5.3, N 8.86, S 13.76.

2. 8 g umkrystallisiertem Rongalit. Die Krystalle wurden ausgewaschen, wodurch die krystallinische Struktur verschwindet.

Gef. C 60.06, 59.94, H 6.80, 6.69, S 11.61.

3. 8 g umkrystallisiertem Rongalit. Schmelzpunkt der Krystalle 105—107°. Nicht ausgewaschen.

Gef. C 55.41, H 6.36, N 8.80, N 12.60.

Steigert man die Rongalitmenge auf 9 g umkrystallisierter Substanz, so erhält man eine schmierige, nicht krystallisierende Ausscheidung.

Ein Überschuß von Rongalit verursacht also Zersetzung und schafft darum Gemische von Substanzen. Diese Reaktion findet ihre Erklärung darin, daß Soda dieselbe Wirkung ausübt. Noch rascher tritt der Zerfall mit Natronlauge ein.

25 g krystallinischer Substanz, die ohne Rongalit-Überschuß dargestellt worden war, wurden im Scheidetrichter mit Natronlauge und dann mit Äther durchgeschüttelt. Nach Verjagen des letzteren hinterblieben 9 g eines unreinen Öles, welches nach dem Lösen in Salzsäure, Filtrieren und Alkalisieren 7 g Toluidin ergab. Die Theorie erfordert 9.1 g. Die restierenden 2 g fanden sich in Form einer gelben, schmierigen Substanz, die sich nicht in reinem Zustande isolieren ließ. Sie entsteht wahrscheinlich dadurch, daß ein Teil der

Sulfoxylverbindung sich oxydiert und Formaldehyd abspaltet, und daß dieser auf die Base einwirkt. Diese Auffassung läßt sich durch einen entsprechenden Versuch (ausgeführt von Dr. K. Schädel) in der Naphthalin-Reihe stützen, bei dem es gelang, die betreffende Substanz zu isolieren.

14.3 g β-Naphthylamin wurden in 200 ccm heißem, wäßrigem Alkohol mit 15 g konzentrierter Salzsäure gelöst und mit 35.4 g Rongalit in 75 ccm heißem Wasser versetzt. Reichliche, braune, teilweise harzige Ausscheidung, die in Aceton gelöst und mit alkoholischer Mercurichloridlösung gefällt wurde. Der entstandene Niederschlag wurde mit Schwefelammonium zersetzt und mit Methylalkohol extrahiert, wobei 2 g schöne, gelbe Krystalle erhalten wurden. Dieselben erwiesen sich als Naphthacridin[1]). Schmp. 216°.

Ber. N 5.0. Gef. N 4.7.

Die Substanz wurde weiter durch Reduktion zu Naphthacrihydridin vom Schmp. 236° charakterisiert.

2. Anthranilsäure-chlorhydrat und Rongalit.

6.8 g Anthranilsäure ($^1/_{20}$ Gramm-Mol. puriss. Kahlbaum) wurden in 5.6 ccm 27.7-prozentiger Salzsäure und 60 ccm Wasser gelöst und in der Kälte mit 8.8 g technischem Rongalit ($^1/_{10}$ Gramm-Mol. ber. auf reine Substanz) in 35 ccm Wasser versetzt. Nach einigen Minuten schieden sich geringe Mengen eines unrein aussehenden, gelblichen Niederschlages ab, von dem abfiltriert wurde. Nach weiteren 3 Stunden hatten sich reichliche Mengen weißer Krystalle gebildet, die mit wenig Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden (Analysen s. unten bei I). Unter dem Mikroskop einheitliche Nadeln. Schmp. 143° unter Zersetzung.

Da Anthranilsäure ungefähr bei der gleichen Temperatur schmilzt, so wurde die Substanz mit Äther gewaschen, wobei aber keine Anthranilsäure in Lösung ging. Auch sank der Schmelzpunkt um 8°, als reine Anthranilsäure und die neue Substanz gemischt wurden. Um aber mit Sicherheit etwa vorhandene Anthranilsäure umzusetzen, wurde die Substanz 5 Mal (dazu gehörig die Analysen II—VI) mit der doppelten Menge Rongalit dargestellt, was indessen den Schmelzpunkt nicht änderte. Auch erwies es sich als gleichgültig, ob technischer oder umkrystallisierter Rongalit angewandt wurde. Formaldehydbisulfit, welches in geringen Mengen im technischen Rongalit sein könnte, gibt mit Anthranilsäurechlorhydrat bei der hier angewandten Konzentration keinen Niederschlag.

Die Analysen ergaben:

I. 0.1374 g Sbst.: 0.2580 g CO_2, 0.0594 g H_2O. — 0.1234 g Sbst. (nicht umkrystallisiert, Schmp. 142°): 8.6 ccm N (18°, 768 mm).

---

[1]) G. Th. Morgan, Journ. Chem. Soc. **73**, 548 [1898]. Möhlau und Haase, diese Berichte **35**, 4164 [1902].

II. 0.1034 g Sbst. (umkrystallisiert, Schmp. 143°): 0.1914 g CO_2, 0.0476 g H_2O. — 0.1036 g Sbst.: in der Wärme titriert, verbrauchten 10.4 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung. — 0.1523 g Sbst. (mit Soda-Salpeter verschmolzen): 0.0978 g $BaSO_4$.

III. 0.1411 g Sbst. (nicht umkrystallisiert, Schmp. 141°): 0.2634 g CO_2, 0.0544 g H_2O. — 0.1116 g Sbst. brauchten 11.0 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung.

IV. 0.1332 g Sbst. (umkrystallisiert, Schmp. 144°): 0.2444 g CO_2, 0.0592 g H_2O. — 0.1156 g Sbst.: 0.2100 g CO_2, 0.0514 g H_2O. — 0.1048 g Sbst. verbrauchten 10.1 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung. — 14.22 g Sbst.: 9.22 ccm N (14°, 772 mm).

V. 0.1264 g Sbst. (umkrystallisiert): 0.2334 g CO_2, 0.0594 g H_2O.

VI. 0.1188 g Sbst. (umkrystallisiert, Schmp. 144°): 0.2186 g CO_2, 0.0570 g H_2O. — 0.1934 g Sbst. (nicht umkrystallisiert): 0.3620 g CO_2, 0.0878 g H_2O.

$CO_2H.C_6H_4.NH.CH_2.O.SOH$, $C_6H_4(NH_2).CO_2H$:

$C_{15}N_2SO_6H_{16}$.	Ber.	C 51.14,	H 4.58,	N 7.96,	S 9.11.	
I.	Gef.	» 51.21,	» 4.80,	» 8.09,	» —.	
II.	»	» 49.00,	» 5.10,	» 7.76,	» 8.03,	8.80.
III.	»	» 50.90,	» 4.29,	» —,	» 7.88.	
IV.	»	» 50.00,	» 4.89,	» 7.73,	» 7.71.	
V.	»	» 50.35,	» 5.22,	» —,	» —.	
VI.	»	» 50.18,	» 5.33,	» —,	» —.	
	»	» 50.81,	» 5.02,	» —,	» —.	

Bei den Titrationen mit Jod bleibt der Schwefelgehalt hinter der Theorie zurück, was auf geringfügige Oxydation schließen läßt, wie man sie selbst bei den beständigsten Sulfoxylkörpern immer beobachtet. Der Kohlenstoffgehalt ist bei denjenigen Darstellungen, bei denen zur vollkommenen Umsetzung der Anthranilsäure ein Rongalit-Überschuß angewandt wurde, stellenweise etwas zu niedrig. Ob das von geringfügiger Zersetzung oder von der Schwerverbrennlichkeit der Substanz herrührt, läßt sich nicht entscheiden.

Zur weiteren Untersuchung der Substanz wurde sie in dreifacher Weise abgebaut:

1. 1.1 g Substanz wurden mit Soda gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure feinflockig wieder ausgefällt und nach Zugabe von 0.6 g Natriumnitrit erwärmt. Geringer brauner Rückstand einer unbekannten Substanz (Schmp. 205—210°). Das Übrige ging in Lösung und gab beim Ausäthern 0.5 g unreiner Salicylsäure.

2. 6 g Substanz wurden mit 350 ccm 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd einige Stunden stehen gelassen, dann unter Zusatz von Ammoniak gelöst und nach viertelstündigem Kochen auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit 50-proz. Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle gekocht, nochmals eingedampft und mit Äther extrahiert. Es resultierten 2.5 g Anthranilsäure vom Schmp. 141°. Schwefelfrei. Mit Kupfersalz hellgrüner Niederschlag.

3. 1 g Substanz wurde in Natronlauge gelöst und $3^1/_2$ Stunden mit 3 g Natriumthiosulfat auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure wurden beim Ausäthern 0.75 g Anthranilsäure erhalten.

Ber. N 10.24. Gef. N 10.18.

Alle drei Versuche zeigen, daß die Hälfte der im Molekül vorhandenen Anthranilsäure durch Diazotieren (Versuch 1) oder durch Oxydieren (Versuch 2 und 3)[1]) daraus abspaltbar, also wahrscheinlich salzartig gebunden ist.

3. Salzsaures Hydroxylamin und Rongalit.

14 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 20 ccm Wasser wurden tropfenweise mit 34 g Rongalit in 30 ccm Wasser versetzt. Es erwies sich als zweckmäßig, außerdem 20 ccm Formaldehydlösung hinzuzufügen. Starke Selbsterwärmung. Bei raschem Mischen der Lösungen explosionsartige Reaktion. Ein Niederschlag erscheint nicht, dagegen scheiden sich nach einigen Tagen schöne Krystalle der noch unbekannten oxamidomethylschwefligen Säure, $HO.NH.CH_2.O.SO_2H$, aus. Ausbeute 7 g. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser 191°.

0.1406 g Sbst.: 0.0559 g CO_2, 0.0574 g H_2O. — 0.1296 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 752 mm). -- 0.1186 g Sbst. mit Soda-Salpeter verschmolzen: 0.2532 g $BaSO_4$.

CH_5SNO_4. Ber. C 10.81, H 5.40, N 12.61, S 28.82.
Gef. » 10.84, » 5.47, » 12.75, » 29.31.

Die Substanz reduziert Indigcarmin nicht. Das Hydroxylamin hat also oxydierend gewirkt, was es bekanntlich auch bei manchen anderen Reaktionen tut. Dadurch schwindet die Möglichkeit, ein Sulfoxylderivat zu erhalten.

In gleicher Weise entstehen Niederschläge mit salzsaurem Hydrazin und salzsaurem Harnstoff. Da aber hierbei Formaldehyd nötig ist und dieser auch ohne Rongalit Niederschläge verursacht, so haben wir keine Garantie für die Reinheit der erhaltenen Substanzen. Es genüge darum die Bemerkung, daß es echte Sulfoxylverbindungen sind, wie die quantitativen Bestimmungen des Gesamtschwefels im Vergleich mit der Jodaufnahme ergeben haben.

---

[1]) Über die Oxydation des Sulfoxylschwefels mit Thiosulfat s. A. Binz und W. Sondag, diese Berichte **38**, 3832 [1905].

374. A. Binz und Th. Marx: Aldehyd-sulfoxylate und Cyankalium.

(8. Mitteilung über Hydrosulfit.)

[Aus dem Chemischen Institut der Handelshochschule Berlin.]

(Eingegangen am 1. August 1910.)

In der vorletzten Mitteilung[1]) wurde dargelegt, daß aus dem ungesättigten Charakter des Sulfoxylschwefels auf eine große Festigkeit der Sauerstoffbrücken im Hydrosulfit, $NaSO_2.O.SONa$, und Rongalit, $CH_2(OH).O.SONa$, geschlossen werden kann. Aus dieser Festigkeit läßt es sich weiter erklären, weshalb es nicht[2]) gelungen ist, Rongalit nach der Gleichung $CH_2(OH).O.SONa + KCN = CH_2(OH).CN + SO_2NaK$ zu spalten, während die entsprechende Umsetzung mit Benzaldehydbisulfit quantitativ zum Nitril führt[3]).

Bei dem großen Interesse, das eine derartige Loslösung von freiem Sulfoxylat haben würde, versuchten wir, ob sich nicht wenigstens Spuren davon mit Indigcarmin als Indicator nachweisen ließen. Bei geeigneter Verdünnung und in der Kälte wird Indigcarmin weder durch Rongalit oder Benzaldehyd-sulfoxylat, noch auch durch Cyankalium reduziert. Dagegen wäre sofortige Reduktion zu erwarten, wenn auch nur sehr kleine Mengen von freiem Sulfoxylat unter der Einwirkung von Cyankalium entstehen sollten. Diese qualitative Prüfung wurde quantitativ durch Bestimmung derjenigen Indigomengen ergänzt, welche von Aldehyd-sulfoxylaten mit und ohne Cyankalium verküpt werden.

Die Versuche ergaben, daß Formaldehyd-sulfoxylat zusammen mit Cyankalium tatsächlich Indigcarmin schon in der Kälte reduziert, und in entsprechender Weise ließ sich beim Indigo durch Zusatz von Cyankalium zu Rongalit eine beschleunigte Verküpung konstatieren.

Hieraus würde sich also auf eine wirklich eintretende Sulfoxylat-Bildung schließen lassen. Indessen wird diese Folgerung dadurch hinfällig, daß beim Benzaldehyd-sulfoxylat durch Cyankalium-Zusatz keine Beschleunigung der Verküpung erfolgt, und die Reduktion von Indigcarmin verlangsamt wird.

Somit sind es wahrscheinlich katalytische Vorgänge, mit denen man es hier zu tun hat, und wie sie gerade beim Rongalit

---

[1]) Diese Berichte **42**, 381 [1909].

[2]) Reinking, Dehnel und Labhardt, diese Berichte **38**, 1077 [1905].

[3]) Chem. Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack, diese Berichte **29**, Ref. 252 [1896].

auch in anderen Fällen, insbesondere beim Zusatz organischer Ammoniumsalze[1]) eintreten.

Abgesehen von der eingangs aufgeworfenen Frage, bietet die Reduktion von Indigarmin durch Rongalit bei Gegenwart von Cyankalium noch ein Interesse: sie gehört zu jenen nicht eben häufigen Reaktionen, die nach einer bestimmten Zeit eintreten. Zwar läßt sich dieselbe nicht mit der gleichen Schärfe bemessen, wie in dem klassischen, von Landolt studierten Fall[2]). Immerhin aber ist der Einfluß der Zeit hinreichend bemerkenswert, um die Mitteilung einiger Messungen zu rechtfertigen.

Experimentelles.

Die Versuchsanordnung bestand darin, daß Rongalit, Cyankalium und Indigarmin in Wasser in kleinen Gefäßen unter Ligroin zur Fernhaltung der Luft gelöst und ohne Erwärmen stehen gelassen wurden. Die tiefblauen Anfangsfärbungen gingen nach einer gewissen Anzahl von Minuten in das Hellgelb des indigweißdisulfosauren Natriums über. Die nachstehenden Resultate enthalten die Gewichtsmengen in Gramm-Molekülen pro Liter.

I. 6 Versuche mit je 0.04 Rongalit, 0.05 Cyankalium und 0.0002 Indigarmin ergaben Reduktion nach 16, 15, 14, 13, 15, 14, 17, 15, 16 Minuten. Bei Abwesenheit von Cyankalium zeigte sich die Reduktion erst nach 18 Stunden.

II. Bei derselben Rongalit- und Cyankalium-Konzentration mit der zehnfachen Indigarmenmenge dauerte es bei 20 Versuchen: 12, 12, 13, 14, 16, 16, 15, 15, 14, 15, 14, 17, 16, 15, 15, 14, 17, 19, 14, 16 Minuten bis zur Reduktion.

III. Steigerung der Indigarmin-Konzentration auf 0.0004, 0.0006, 0.0008, 0.0010 ergab 20, 27, 34, 40 Minuten, also eine stetige Verlangsamung der Reduktion.

IV. Gehe man mit der Cyankalium-Menge unter 0.01 herunter, so wird die Wirkung unsicher. Bei 0.0005 verschwindet sie ganz.

Da Cyankalium durch Hydrolyse Alkali zeigt und dieses bei hinreichender Konzentration Indigarmin entfärbt[3]), so war zu prüfen, ob etwa darauf die Cyankalium-Wirkung zurückzuführen sei. Tatsächlich bewirken 0.05—0.005 Kaliumhydroxyd mit Rongalit einen Farbumschlag nach Rotbraun, 0.05 Kaliumhydroxyd allein einen solchen nach Grün. Diese Veränderungen sind aber verschieden von denen,

---

[1]) Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R.-P. 184381 [1906].

[2]) Diese Berichte **19**, 1817 [1886]; **20**, 745 [1887].

[3]) Binz und Walter, Chem. Industrie **26**, 248 [1903].

die Rongalit und Cyankalium verursachen, weil sie sofort eintreten und nicht an meßbare Zeiten gebunden sind.

Bei den Versuchen mit Indigo wurde je 1 g des Farbstoffes durch etwa halbstündiges Erwärmen bei 50—90° unter Zusatz von 0.6 g Natriumhydroxyd mit Rongalit und mit Benzaldehyd-sulfoxylat[1]) verküpt. Die Resultate, die vermittels einer schon beschriebenen Versuchsanordnung[2]) erhalten wurden, waren:

	Wasser	Rongalit	Cyankalium	Verküpter Indigo in 50 ccm
	ccm	g	g	g
1	123	—	0.5	—
2	123	0.9	—	0.0172
3	123	0.9	0.5	0.0428
4	111	—	5.0	—
5	111	9.0	—	0.1164
6	111	9.0	5.0	0.2384
7	108	9.0	—	0.0525
8	108	9.0	5.0	0.1280
		Benzaldehyd-sulfoxylat		
9	100	0.5	—	0.0382
10	100	0.5	5.0	0.0400

In dieser Tabelle sind die Versuche ein und derselben Horizontalspalte gleichzeitig angesetzt und daher exakt mit einander vergleichbar. Es ergibt sich:

Cyankalium ohne Rongalit ist ganz ohne verküpende Wirkung (1 und 4). Rongalit ohne Cyankalium hat schwach verküpende Kraft, die mit der Konzentration steigt (2, 5, 7). Durch Cyankalium wird die Wirkung des Rongalits mehr als verdoppelt (3, 6, 8). Cyankalium ist ohne Einfluß auf die Verküpung durch Benzaldehyd-sulfoxylat (9, 10).

---

[1]) Bazlen, diese Berichte **42**, 4634 [1909].

[2]) A. Binz, Ztschr. f. angew. Chem. **11**, 959 [1898]; **21**, 529 [1908].

375. Eug. Bamberger: Einige historische Bemerkungen über *C*-Nitrosoverbindungen.

(Eingegangen am 30. Juli 1910.)

Vor kurzem[1]) wurde über zwei polymere, starre Nitroso-pseudocumole berichtet. Zu meinem Bedauern war mir entgangen, daß O. Piloty und H. Steinbock bereits vor längerer Zeit eine ähnliche, die Halogennitrosoverbindungen des Diketohexamethylens betreffende Beobachtung[2]) gemacht haben. Dieselbe weicht übrigens insofern von der meinigen etwas ab, als die von den genannten Forschern festgestellte Polymerisation — nach ihrer eigenen Auffassung — eine indirekte, durch vorangehende Umlagerung bedingte ist.

Ich benütze die heutige Gelegenheit, meiner vor zehn Jahren veröffentlichten Erklärung[3]) der Schollschen Synthese[4]) der Pseudonitrole einige Worte hinzuzufügen. Jene Erklärung war in den Gleichungen:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:N.OH + N_2O_4 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:NO.OH + N_2O_3,$$

$$2\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:NO.OH\right) + N_2O_3 = 2\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}\right) + H_2O,$$

wiedergegeben und erfreute sich der Zustimmung des Entdeckers R. Scholl[5]). Piloty[6]) dagegen bemerkt:

Die Bambergersche Erklärung basiert auf der Annahme einer in den Pseudonitrolen vorhandenen Nitrosogruppe; es wäre die Annahme zulässig, dafs sich ein Salpetrigsäureester der Isonitrosoverbindung bildet nach folgender Gleichung:

$$2\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:NO.OH\right) + N_2O_3 = 2\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:NO.O.NO\right) + H_2O.$$

Diese Erklärung ist demnach kein Beweis für die Nitrosonatur der Pseudonitrole.

Ich habe meine Erklärung nicht für einen *Beweis* ausgegeben oder gehalten; nach der Auffindung[7]) des reinen Nitrosobenzols [1893] bedurfte es meines Erachtens eines solchen nicht mehr. Die Ähnlichkeit des Nitrosobenzols mit V. Meyers Pseudonitrolen — besonders in optischer Beziehung — war so augenfällig, daß an der konstitutionellen Analogie beider Körperklassen nicht zu zweifeln[8]) war. In der Tat schrieb mir Viktor Meyer 1893,

[1]) Diese Berichte **43**, 1842 [1910]. [2]) Diese Berichte **35**, 3101 [1902].
[3]) Diese Berichte **33**, 1783 [1900]. [4]) Diese Berichte **21**, 506 [1888].
[5]) Privatmitteilung und Schöfer, diese Berichte **34**, 1911 [1901].
[6]) Diese Berichte **35**, 3094, Note [1902].
[7]) Bamberger und Storch, diese Berichte **26**, 472 [1893].
[8]) Daß den Pseudonitrolen die ihnen heut allgemein zugewiesene Formel zukommt, haben Bamberger und Storch schon 1893 (l. c. 475 und die dortige Note 1) ausgesprochen. Gleichartige Betrachtungen über die Formelbeziehungen zwischen *C*-Nitrosoverbindungen und Pseudonitrolen sind später von Baeyer (diese Berichte **28**, 650 [1895] und Piloty (diese Berichte **31**, 452 [1898]) angestellt worden.

nachdem er von den Eigenschaften des starren Nitrosobenzols Kenntnis erhalten hatte, er kehre zu seiner ursprünglichen Formel $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>C<\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}$ zurück und gebe das auf Grund der Schollschen Synthese vorübergehend[1]) von ihm erwogene Symbol $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}>C:N.O.NO_2$ wieder auf. Baeyers Entdeckung des Nitrosobenzols [1874] hat ihn zu diesem Meinungswechsel[1]) nicht bewogen — vielleicht deshalb, weil durch Baeyer nur Nitrosobenzol-*Lösungen*[1]) bekannt wurden und daher die auffallende Ähnlichkeit mit dem Pseudonitrolen in Bezug auf den starren und flüssigen Zustand nicht zutage trat.

Pilotys oben zitiertem Ausspruch vom Jahre 1902, bei der Synthese der Pseudonitrole könne »sich ein Salpetrigsäureester nach der Gleichung

$$2\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:NO.OH\right) + N_2O_3 = 2\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:NO.O.NO\right) + H_2O$$

bilden«, kann ich aus folgenden Gründen nicht beistimmen:

1. Bei allen Substitutionen, bei denen das abdissoziierbare Wasserstoffatom der Nitronsäuren ersetzt wird, tritt der Substituent an das mit der Gruppe (:NO.OH) verbundene Kohlenstoffatom, niemals aber an Stelle jenes Wasserstoffatoms.

Beispiele:

$$CH_3.CH:N<\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} \rightarrow \left(CH_3.\underset{H}{CH}-N<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right) \rightarrow CH_3.\underset{Br}{CH}.NO_2,$$

$$CH_3.CH:N<\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} \rightarrow \left(CH_3.\underset{H}{CH}-N<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right) \rightarrow CH_3.\underset{NO}{CH}.NO_2$$

$$\rightarrow CH_3.\underset{N.OH}{C}—NO_2,$$

$$CH_3.CH:N<\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} \rightarrow \left(CH_3.\underset{H}{CH}-N<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right) \rightarrow CH_3.\underset{N_2C_6H_5}{CH}—NO_2$$

$$\rightarrow CH_3.\underset{N_2H.C_6H_5}{C}—NO_2.$$

Daher auch sehr wahrscheinlich:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:N<\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} \rightarrow \left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>\underset{H}{C}-N<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right) \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>\underset{NO}{C}-NO_2\ ^{2)}.$$

---

[1]) Diese Berichte **21**, 1294 [1888].

[2]) Auch bei der Einwirkung von HOCl bezw. Br (beide wirken ohne Zweifel analog) auf Acetoxim findet eine gleichartige Substitution statt:

$$(CH_3)_2C:N.OH \begin{matrix}\nearrow (CH_3)_2C<\begin{matrix}NO\\Cl\end{matrix}\\ \searrow (CH_3)_2C<\begin{matrix}NO\\Br\end{matrix}\end{matrix}$$

Dies ist (in Bezug auf HOCl) zuerst von Baeyer (diese Berichte **28**, 651 [1895]) erkannt und dann (in Bezug auf Br) von Piloty (ibid. **31**, 452 [1898]) durch gründliche Versuche bestätigt worden.

2. Ein Nitritester von der Formel $(CH_3)_2C:NO.O.NO$ sollte leicht durch Wasser zerlegbar sein, was für die Pseudonitrole nicht zutrifft.

3. Die Ähnlichkeit mit den *C*-Nitrosoverbindungen findet in Pilotys zur Diskussion gestelltem Symbol keinen Ausdruck.

Es ist kaum nötig, hinzuzufügen, daß der Wert und die unmittelbare Beweiskraft der von Piloty und Stock[1]) 1902 ausgeführten Pseudonitrol-Synthesen,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} NO \\ Br \end{matrix} + AgNO_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} NO \\ NO_2 \end{matrix} + AgBr,$$

durch die voranstehenden Bemerkungen in keiner Weise verkleinert werden soll.

Zürich, Juli 1910.

---

376. W. Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma: Über das ω-Oxymethyl-furfurol als Ursache einiger Farbreaktionen der Hexosen[2]).

(Eingeg. am 19. Juli 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. G. Lockemann.)

Vor zwei Jahren benutzten wir bei unseren Untersuchungen über Honig die Fiehesche Reaktion[3]) zur Unterscheidung von Kunsthonig und Naturhonig. Kunsthonige enthalten nämlich geringe Mengen Oxymethylfurfurol, welche sich beim Invertieren der Saccharose mit Säuren bilden. Zieht man den Kunsthonig mit Äther aus, so löst sich das Oxymethylfurfurol im Äther und nach Verdampfung desselben erhält man das Oxymethylfurfurol zurück, das mit Resorcin und Salzsäure einen dunkelroten Farbstoff gibt; Naturhonige, welche nicht erwärmt sind, zeigen diese Reaktion nicht. Um die Ursache dieser Reaktion, welche damals noch unbekannt war, aufzuklären, haben wir angefangen, die Eigenschaften des Oxymethylfurfurols näher zu studieren, weil schon bekannt war, daß dieser Körper sich leicht durch Einwirkung von Säuren aus Rohrzucker bildet, und wir also die Vermutung hegten, dieser Körper könne die Ursache der Fieheschen Reaktion sein.

---

[1]) Diese Berichte **35**, 3093 [1902].

[2]) cf. Chemisch Weekblad **1909**, 219; **1910**, 387. Anfänglich haben wir das ω-Oxymethyl-furfurol nach Angaben von Kiermayer, Chem.-Ztg. **1895**, 1004, als β-Oxy-δ-methylfurfurol angesehen; durch die weiter fortgeführte Untersuchung des Körpers hat es sich als ω-Oxymethyl-furfurol erwiesen (siehe weiter unten).

[3]) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel **16**, 75 [1908].

Das Oxymethylfurfurol, das wir zu unseren Versuchen benutzt haben, wurde dargestellt nach der Vorschrift von Kiermayer (l. c.) durch Erhitzen von Saccharose mit 0.3-proz. wäßriger Oxalsäurelösung während 3 Stunden auf 3 Atmosphären und darauf folgende Extraktion mit Essigäther. Die Quantität des gebildeten Oxymethylfurfurols wurde auf zwei verschiedene Weisen bestimmt.

1. Durch Fällung mit Phloroglucin in salzsaurer Lösung, ähnlich wie man bei der Furfurol-Bestimmung verfährt [1]).

2. Durch Wägung des getrockneten *p*-Nitrophenylhydrazons, welches in verdünnter essigsaurer Lösung gebildet wird, ähnlich wie wir früher bei der Furfurol-Bestimmung angegeben haben [2]).

Schon Düll und Kiermayer berichten, daß Ketohexosen (Fructose, Sorbose), auf diese Weise behandelt, 20—25 % Oxymethylfurfurol liefern. Wir können dies bestätigen und haben jetzt noch nachgewiesen, daß sich auf dieselbe Weise aus Aldohexosen (Glucose, Galaktose, Mannose) ungefähr 1 % dieses Körpers bildet. Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß die Ketohexosen auf diese Weise völlig in Oxymethylfurfurol und Huminkörper (kohlige Masse) übergeführt werden, während die Aldohexosen größtenteils unverändert zurückgewonnen werden können. Der unveränderte Zucker würde also durch erneute Behandlung mit Oxalsäurelösung wieder 1 % Oxymethylfurfurol liefern, und so würde man durch wiederholte Behandlung auch aus Aldohexosen ein ziemlich großes Quantum Oxymethylfurfurol darstellen können. Der Unterschied zwischen Ketohexosen und Aldohexosen liegt also darin, daß die Ketohexosen viel leichter und schneller Oxymethylfurfurol bilden, als die Aldohexosen.

Eben deshalb treten die Farbreaktionen der Hexosen, welche durch die Farbstoffbildung aus Oxymethylfurfurol, z. B. mit Resorcin (Seliwanoff) oder Diphenylamin (Ihl-Pechmann) verursacht werden, viel stärker bei den Ketohexosen auf, als bei den Aldohexosen. Erhitzt man Oxymethyl-furfurol mit 10-proz. Oxalsäurelösung oder mit starken Säuren, wie Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, so wird es nahezu quantitativ in Lävulinsäure und Ameisensäure übergeführt, wie schon Kiermayer [3]) nachgewiesen hat:

$$\underset{\text{Oxymethyl-furfurol}}{C_6H_6O_3} + 2\,H_2O = \underset{}{H.COOH} + \underset{\text{Lävulinsäure.}}{C_5H_8O_3}$$

---

[1]) Tollens und Kröber, Ztschr. f. angew. Chem. **1902**, 477; Councler, Chem.-Ztg. **1896**, 585.

[2]) Rec. trav. chim. Pays bas. **24**, 34 [1905], Fußnote.

[3]) l. c.

Er glaubte, daß sich auch bei der Darstellung von Lävulinsäure aus Glucose oder Amylum das Oxymethylfurfurol als Zwischenprodukt bilde, obgleich er die Bildung dieses Körpers aus Glucose und Lactose nicht nachweisen konnte. Wir haben nun oben gezeigt, daß sich in der Tat auch aus Glucose, Galaktose und Mannose Oxymethylfurfurol darstellen läßt. Damit ist die Vermutung Kiermayers, daß das Oxymethylfurfurol Zwischenprodukt bei der Bildung von Lävulinsäure ist, zur Gewißheit geworden.

Man erkennt nun deutlich die vollkommene Analogie im Verhalten von Pentosen, Methylpentosen und Hexosen.

Durch Erhitzen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure bilden diese Zuckerarten nämlich Furfurol, Methylfurfurol und ω-Oxymethylfurfurol. Nur wird das Oxymethylfurfurol durch Behandlung mit diesen Säuren leicht in Ameisensäure und Lävulinsäure übergeführt, wodurch die Hexosen scheinbar ein von den Pentosen und Methylpentosen stärker abweichendes Verhalten zeigen, als in der Tat der Fall ist.

Wie schon erwähnt, ist die leichte Bildung von Oxymethylfurfurol aus Hexosen die Ursache einer Anzahl von Farbreaktionen dieser Zuckerarten. In der Literatur findet man fast überall angegeben, daß die Farbreaktion der Hexosen durch die Bildung von Furfurol hervorgerufen werden. Das ist unrichtig, aus Hexosen bildet sich keine merkbare Menge Furfurol, wohl aber Oxymethylfurfurol[1]).

1. Mit Resorcin in konzentrierter Salzsäure gibt Oxymethylfurfurol einen dunkelroten Niederschlag[2]), welcher sich nach dem Neutralisieren der Salzsäure mit Na_2CO_3 leicht in Amylalkohol oder Essigäther mit dunkelroter Farbe löst. Durch diese Farbstoffbildung kann man leicht noch 0.001 mg Oxymethylfurfurol nachweisen. Derselbe Farbstoff bildet sich auch beim Erhitzen von Hexosen mit Resorcin und Salzsäure und ist die Ursache der Seliwanoffschen Reaktion[3]).

Nach dem was oben über die Bildung des Oxymethylfurfurols aus Hexosen gesagt ist, ist es ohne weiteres klar, daß die Ketohexosen eine viel stärkere Seliwanoffsche Reaktion zeigen müssen als die Aldohexosen.

---

[1]) Nach Kiermayer zersetzt sich Oxymethylfurfurol beim Destillieren, wobei sich sehr geringe Mengen Furfurol bilden.

[2]) Müther und Tollens, diese Berichte **37**, 304 [1904].

[3]) Dies wird durch die Untersuchung von Ville und Derrien bestätigt, Bull. soc. chim. [4] **5**, 895 [1909].

Die Fiehesche Reaktion der Kunsthonige ist eine modifizierte Seliwanoffsche Reaktion, und wird auch durch die Anwesenheit von Oxymethylfurfurol im Kunsthonig verursacht. Wir haben aus Kunsthonig das Oxymethylfurfurol durch Extraktion mit Essigäther isoliert und durch seine Farbreaktionen, sowie durch die Bildung des Phenylhydrazons (Schmp. 140°) und des *p*-Nitrophenylhydrazons (Schmp. 185°) identifiziert. Unsere Beobachtung ist von Keiser[1]) bestätigt worden.

2. Schüttelt man Sesamöl mit konzentrierter Salzsäure und einer Spur Oxymethylfurfurol so färbt sich die Salzsäure nach kurzer Zeit dunkelrot. Es ist dies die Ursache der ursprünglichen Baudouinschen Sesamöl-Reaktion, wobei man Sesamöl mit Salzsäure und einem Körnchen Rohrzucker schüttelt[2]). Es bildet sich dann aus dem Rohrzucker durch Einwirkung der Salzsäure das Oxymethylfurfurol, welches mit dem Oxyhydrochinonmethylenester[3]), der sich im Sesamöl befindet, einen dunkelroten Farbstoff bildet. Später ist die Baudouinsche Sesamöl-Reaktion durch Villavecchia und Fabris abgeändert worden, indem der Rohrzucker durch ein wenig Furfurol ersetzt wurde, weil man glaubte, daß dieser Körper sich durch Einwirkung von Salzsäure aus Rohrzucker bilde. Es ist oben nachgewiesen worden, daß diese Voraussetzung nicht ganz richtig ist; weil jedoch Furfurol und Oxymethylfurfurol eine ganz ähnliche Farbreaktion mit Sesamöl und Salzsäure zeigen, können sie einander in diesem Falle ersetzen.

3. Oxymethylfurfurol bildet mit β-Naphthol in konzentrierter Schwefelsäure einen dunkelvioletten Farbstoff. Es läßt sich auf diese Weise noch leicht 0.001 mg dieses Körpers nachweisen. Diese Farbstoffbildung ist die Ursache der Reaktion von Molisch-Udransky[4]) auf Hexosen. Doch zeigen auch andere Zuckerarten Blaufärbung mit β-Naphthol und Schwefelsäure[5]).

4. Mit Aceton und Salzsäure gibt Oxymethylfurfurol beim Stehen eine rote Farbe; Furfurol und Methylfurfurol zeigen ein gleiches Verhalten[6]). Diese Reaktion ist von Jägerschmidt[7]) benutzt worden

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1909**, II, 68.
[2]) Benedikt, Analyse der Fette, 3. Aufl., 474.
[3]) Malagnini und Armanni, Chem.-Ztg. **1907**, 884.
[4]) Monatsh. f. Chem. **7**, 198; Ztschr. f. physiol. Chem. **12**, 358.
[5]) Neuberg, Ztschr. f. physiol. Chem. **31**, 564 [1904].
[6]) Rosenthaler, Ztschr. f. analyt. Chem. **48**, 168 [1909]; **49**, 299 [1910].
[7]) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs-. u. Genußm. **17**, 113 [1909].

zum Nachweis von Oxymethylfurol im Kunsthonig. Die Rotfärbung von Rohrzucker mit Aceton und Schwefelsäure beruht auf derselben Ursache[1]).

5. Kocht man Oxymethylfurfurol mit Diphenylamin in salzsaurer Lösung, so entsteht ein dunkelblauer Farbstoff, welcher unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äthylalkohol, Amylalkohol und Essigäther ist. Derselbe Farbstoff bildet sich auch beim Erhitzen von Hexosen mit Diphenylamin und Salzsäure (Reaktion von Ihl-Pechmann)[2]). Der Farbstoff läßt sich auch bei der Bildung aus Hexosen mit Amylalkohol oder Essigäther ausschütteln. Die Reaktion kann gleich wie die Seliwanoffsche zur Unterscheidung von Aldohexosen und Ketohexosen benutzt werden.

6. Eiweißkörper, welche eine Hexosegruppe enthalten, zeigen beim Kochen mit Salzsäure eine dunkelviolette Farbe (Liebermannsche Reaktion). Nach Hofmeister[3]) wird diese Reaktion verursacht durch das Furfurol, welches sich aus der Kohlehydratgruppe im Eiweiß bildet und das mit einem — die Oxyphenylgruppe enthaltenden — Spaltungsprodukt des Eiweißes reagiert. Auch hier ist wieder das Oxymethylfurfurol die Ursache der Reaktion. Die Liebermannsche Reaktion tritt z. B. beim Hühnereiweiß viel deutlicher hervor, wenn man eine geringe Menge Oxymethylfurfurol zufügt. Eiweißkörper, welche keine Hexosegruppe enthalten (wohl aber die Oxyphenylgruppe) und dementsprechend keine Liebermannsche Reaktion zeigen, geben nach Zusatz einer geringen Menge Oxymethylfurfurol die Blaufärbung.

7. Eine Lösung von essigsaurem Anilin färbt sich durch Zusatz von Furfurol dunkelrot. Es läßt sich auf diese Weise noch 0.01 mg Furfurol nachweisen. Durch Oxymethylfurfurol wird eine Essigsäure-Anilin-Lösung zuerst gelb, dann orange gefärbt. Die letztgenannte Reaktion ist viel weniger empfindlich, es läßt sich auf diese Weise nur 1 mg Oxymethylfurfurol nachweisen. Die Anilinacetatpapier-Reaktion ist beim Furfurol ebenfalls viel empfindlicher als beim Oxymethylfurfurol.

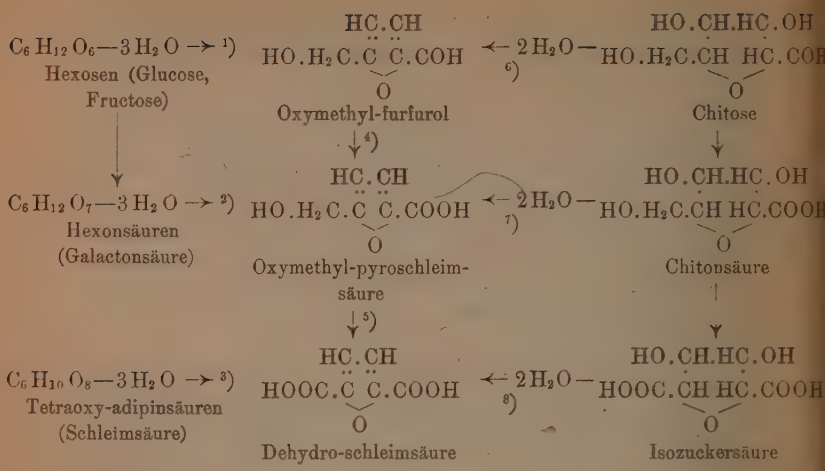
Die Konstitutionsbestimmung des Oxymethylfurfurols, welche vom einen von uns (Blanksma) ausgeführt wurde, erhellt aus folgendem Schema:

---

[1]) Fritsch, Ztschr. f. analyt. Chem. **49**, 94 [1910].

[2]) Chem.-Ztg. **1885**, 451. A. Jolles, Ber. d. Pharm. Gesellsch. **1909**, 484.

[3]) Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper, 2. Aufl., S. 5 [1904].



Nach E. Fischer und Andreae[9]) ist Chitose als ein Hexoseanhydrid zu betrachten. Nun bildet sich das Oxymethylfurfurol unter Abspaltung von 3 H_2O aus Hexosen. Es war also von vornherein nicht unwahrscheinlich, daß sich auch aus Chitose leicht Oxymethylfurfurol bilden würde. Betrachtet man die Konstitutionsformel der Chitose, so sieht man, daß das daraus gebildete Oxymethylfurfurol durch Oxydation Oxymethyl-pyroschleimsäure liefern muß, die man auch aus Hexonsäuren und Chitonsäure erhält. Der Versuch hat dies bestätigt. Auch die Bildung des Brommethylfurfurols aus Hexosen, die von Fenton und Gostling[10]) untersucht worden ist, ist jetzt eine leicht verständliche Reaktion. Es bildet sich zuerst aus dem Zucker unter Wasser-Abspaltung ω-Oxymethyl-furfurol, worin dann durch Einwir-

---

[1]) Kiermayer, Chem.-Ztg. **1895**, 1004. Alberda van Ekenstein und Blanksma, diese Abhandlung. Cf. Chemisch Weekblad **1909**, 1050.

[2]) E. Fischer, diese Berichte **27**, 1526 [1894].

[3]) Beilstein, Handbuch III, 715, Ergänzungsbd. III, 512.

[4]) [5]) [6]) Diese Abhandlung.

[7]) E. Fischer und Andreae, diese Berichte **36**, 2587 [1903].

[8]) Tiemann, diese Berichte **27**, 1257 [1894].

[9]) Diese Berichte **36**, 2587 [1903].

[10]) Journ. Chem. Soc. **73**, 554; **75**, 423; **79**, 361, 847. Fenton und Gostling haben durch Einwirkung von Silberbenzoat auf Brommethylfurfurol das Benzoxymethylfurfurol, Schmp. 57°, erhalten; denselben Körper bekommt man durch Benzoylieren von Oxymethylfurfurol. Kiermayer, l. c. Keiser, l. c.

kung von HBr oder PBr_3 die Gruppe $CH_2.OH$ in $CH_2.Br$ übergeführt wird:

$$\begin{array}{l} HC{=}C.COH \\ \quad | \quad >O \\ HC{=}C.CH_2.OH \end{array} + HBr = \begin{array}{l} HC{=}C.COH \\ \quad | \quad >O \\ HC{=}C.CH_2.Br \end{array} + H_2O.$$

Man stellt eine Chitoselösung dar durch Einwirkung von $NaNO_2$ auf eine wäßrige Lösung von salzsaurem Glucosamin. Erhitzt man die erhaltene Chitoselösung mit 0.3 % wäßriger Oxalsäurelösung im Wasserbade oder im Dampftopf bei 3 Atmosphären, so bekommt man bis zu 12 % Oxymethylfurfurol und Huminstoffe. Durch Darstellung des Phenylhydrazons (Schmp. 140°) und des *p*-Nitrophenylhydrazons (Schmp. 185°) wurde bewiesen, daß der Körper identisch ist mit der aus Saccharose erhaltenen Verbindung. Die leichte Bildung des Oxymethylfurfurols ist ein wichtiger Beweis für die von E. Fischer und Andreae angeführte Konstitutionsformel der Chitose.

Kiermayer hat durch Oxydation des Oxymethylfurfurols mit ammoniakalischer Silberoxydlösung eine Oxymethyl-pyroschleimsäure erhalten (Schmp. 148°). Beim Wiederholen dieses Versuches wurde gefunden, daß er den Schmelzpunkt der gebildeten Säure zu niedrig gefunden hat. Reinigt man den entstandenen Körper sorgfältig, so bekommt man eine Oxymethyl-pyroschleimsäure (Schmp. 165°), deren Konstitution durch die Untersuchungen von E. Fischer[1]), Fenton und Gostling[2]), sowie Hill und Jennings[3]) sicher festgestellt ist. Daraus folgt also auch mit Sicherheit die Konstitution des Oxymethylfurfurols.

Durch Acetylierung der Oxymethylpyroschleimsäure mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bekommt man die Acetoxymethyl-pyroschleimsäure vom Schmp. 115°. Der Körper ist von E. Fischer und Andreae[4]) durch Erhitzen von Chitonsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten worden.

Oxydiert man Oxymethyl-furfurol mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1.3), so entsteht Dehydroschleimsäure.

Die ausgeführte Reaktion liefert einen neuen Beweis für die Richtigkeit der angegebenen Konstitutionsformel des Oxymethylfurfurols.

Amsterdam, Juli 1910. Laboratorium des Finanzministeriums.

---

[1]) Diese Berichte **27**, 1526 [1894]; **36**, 2590 [1903].
[2]) Journ. Chem. Soc. **75**, 429. [3]) Amer. Chem. Journ. **15**, 181 [1893].
[4]) Diese Berichte **36**, 2590 [1903].

377. Hermann Leuchs und Paul Boll: Derivate der Strychnin-sulfosäure I und Oxydation des Brom-strychnins. IX. Mitteilung über Strychnos-Alkaloide.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Juli 1910.)

Die experimentelle Bearbeitung der Sulfosäuren des Brucins und Strychnins bietet wegen der fehlenden basischen Eigenschaften manche Vorteile vor der der Alkaloide selbst.

So ist es mit ihrer Hilfe beim Brucin gelungen, den Träger der roten Farbreaktion mit Salpetersäure in reiner Form zu isolieren.

Wir begannen nun auch beim Strychnin die Untersuchung der Sulfosäuren, zunächst die des ersten der drei Isomeren, welche bei der Behandlung des Strychnins mit Braunstein und schwefliger Säure entstehen [1]).

Es war bei der Erklärung dieser Reaktion angenommen worden, daß der Sulforest nicht in einen vorhandenen aromatischen Kern eingetreten sei, sondern in eine hydrierte Gruppe. Deshalb war zu erwarten, daß jener noch ebenso leicht der Substitution zugänglich sei wie im Strychnin selbst.

Wir erhielten nun auch mit großer Leichtigkeit ein Mono- und Dichlorderivat, ferner ein solches mit einem Atom Brom, während zwei wenigstens in feste Bindung nicht aufgenommen wurden. Verdünnte Salpetersäure lieferte eine Nitro-sulfosäure, aus der Brom in Bromwasserstoffsäure die Nitrogruppe verdrängte, während daneben eine Brom-nitro-sulfosäure entstand.

Beim Strychnin bildet sich unter ähnlichen Bedingungen mit Salpetersäure das Hydrat eines Dinitrokörpers; man könnte vielleicht daraus schließen, daß hier die zweite Nitrogruppe und das Wasser in die Gruppe eingetreten sind, welche beim Derivat die Sulfogruppe trägt.

Die Nitrosulfosäure gedachten wir zu verwenden für die Einführung zweier Hydroxyl- bezw. Methoxylgruppen, um so die Umwandlung eines Derivats des Strychnins in ein solches des Brucins zu erzielen. Sie ließ sich leicht reduzieren zur Amino-sulfosäure; als Nebenprodukt wurde bei alkalischer Reduktion die Azostrychnin-sulfosäure isoliert, die trotz des hohen Molekulargewichts von 998 inkl. Krystallwasser eine schön krystallisierte Substanz ist und auch bei der Oxydation des Amins sich bildet. Ungeachtet der normalen Bildungsweise und des Verhaltens der Aminosulfosäure verlief jedoch die Umsetzung mit salpetriger Säure unter verschiedenen Bedingungen

[1]) Diese Berichte **41**, 4393 [1908]; **42**, 2681 [1909].

wenig leicht und glatt, so daß weder die Diazo-, noch die Oxyverbindung isoliert werden konnte.

Eine Abspaltung der Sulfogruppe tritt beim Erhitzen der Strychninsulfosäure mit konzentrierter Salzsäure auf 135° nicht ein. Es entsteht vielmehr ein chlorhaltiges Produkt nach folgender Gleichung:

$$C_{21}H_{22}O_5N_2S + HCl = C_{21}H_{21}O_4N_2SCl + H_2O.$$

Dieses verliert beim Kochen mit Wasser Salzsäure und verwandelt sich in eine dem Ausgangsmaterial isomere Sulfosäure, deren vermutete und im Namen Isostrychninsulfosäure I zum Ausdruck gebrachte Beziehung zum Isostrychnin von A. Pictet und A. Bacovescu[1]) man jedenfalls durch die Einwirkung von Braunstein und schwefliger Säure auf diese Substanz wird feststellen können. Der Übergang in die Isoreihe erfolgt durch die Wirkung der Salzsäure sicher schon vor der Anhydridbildung. Für diese selbst gibt es verschiedene Möglichkeiten:

$$\text{I.}\quad C_{21}H_{21}O_2N\begin{cases}-SO_3H\\ \equiv N\end{cases} + HCl = C_{21}H_{21}O_2N\begin{cases}-SO_2\\ \quad|\\ \equiv N-Cl\end{cases} + H_2O,$$

$$\text{II.}\quad C_{20}H_{20}O_2N\begin{cases}-SO_3H\\ \equiv CH\\ \equiv N\end{cases} + HCl = C_{20}H_{20}O_2N\begin{cases}-SO_2\\ \quad|\\ \equiv C\\ \equiv N, HCl\end{cases} + H_2O,$$

$$\text{III.}\quad C_{20}H_{20}ON\begin{cases}-SO_3H\\ \equiv COH\\ \equiv N\end{cases} + HCl = C_{20}H_{20}ON\begin{cases}-SO_2>O\\ \equiv C-\\ \equiv N, HCl\end{cases} + H_2O.$$

Formel II halten wir wegen der leichten Wasser-Aufnahme für wenig wahrscheinlich, ebenso einen direkten Austausch von Hydroxyl gegen Chlor. Sollte dieser, gegen den noch andere Gründe sprechen, aber doch stattgefunden haben oder auch Lactonbildung nach III, so müßte man im Strychnin die Anwesenheit eines Hydroxyls annehmen oder seine Bildung durch Enolisierung eines Carbonyls, für die eine Ketogruppe wie ein Säureamidrest $>N-CO-CH<$ in Betracht kämen. Eine solche Tautomerie könnte zugleich eine gute Erklärung für den Übergang zu den Isoformen abgeben.

Ähnlich wie die Strychninsulfosäure liefert auch die Nitrosulfosäure das Chlorid eines Isonitrostrychnin-sulfosäureanhydrids, das zur Isonitrosulfosäure aufgespalten wird.

Die Versuche über Oxydation der Sulfosäure haben bisher positive Ergebnisse nicht gehabt. Nur mit Hilfe von Wasserstoff-

---

[1]) Diese Berichte **38**, 2787 [1905].

superoxyd erhielten wir krystallisierte Produkte, Aminoxyde, z. B.

$$C_{21}H_{22}O_5NS\{=N=O,$$

die allerdings für das Ziel des oxydativen Abbaus keinen Fortschritt bedeuten.

Würde man sie aber in zwei durch eine Asymmetrie des Stickstoffatoms bedingten stereoisomeren Formen erhalten haben, so hätte man nach dem Beispiel der von J. Meisenheimer[1]) untersuchten Fälle schließen können auf die Verschiedenheit der drei am Stickstoff noch haftenden Radikale.

Da jedoch Anzeichen für das Auftreten dieser Isomeren, die wegen der schon vorhandenen Asymmetrie des Strychnins nicht optische Antipoden sein können, hier ebensowenig wie offenbar von A. Pictet und M. Mattisson[2]) beim Strychninoxyd, gefunden worden sind, bleibt die Frage unentschieden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Substitutionsreaktionen zeigen, daß der Eintritt der Nitrogruppe, des Broms und Chlors offenbar in einen aromatischen Kern erfolgt. Wir betonen dies gegenüber einer Arbeit von R. Ciusa und G. Scagliarini[3]) über die Bromierung des Strychnins. Diese Autoren glauben, aus ihren Versuchen schließen zu können auf die Art der von dem einen von uns im Strychnin vermuteten aliphatischen oder hydroaromatischen doppelten Bindung, deren Angriff bei der Oxydation die Strychninonsäure liefern soll, ein Vorgang, der so formuliert wurde:

$$-CH{=}CH- \longrightarrow -CO_2H \mid HO_2C-.$$

Sie nehmen an, daß bei ihren Versuchen Brom sich an eben diese Bindung anlagert, wobei sich zuerst ein Dibromid bildet, das sich leicht unter Bromwasserstoff-Abgabe in ein Monobromid verwandelt, welches identisch ist mit der von H. Beckurts[4]) beschriebenen Verbindung:

$$-CHBr-CBr< \longrightarrow CBr{=}C<.$$

Gegen ihre Auffassung sprechen verschiedene Gründe. Wir führen hier nur den entscheidenden, in dieser Arbeit ausgeführten Versuch an. Das erwähnte Bromstrychnin von H. Beckurts gibt nämlich bei der Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung die der Strychninonsäure, $C_{21}H_{20}O_6N_2$, durchaus analoge Monobrom-strych-

[1]) Diese Berichte **41**, 3966 [1908].
[2]) Diese Berichte **38**, 2782 [1905].
[3]) Rendiconti Accad. Lincei **19**, 555 [1910].
[4]) Diese Berichte **18**, 1235 [1885].

ninonsäure, $C_{21}H_{19}O_6N_2Br$, und zwar unter den gleichen Bedingungen und mit der gleichen Ausbeute.

Nitro-strychnin-sulfosäure I.

Dieses Derivat entsteht durch sehr kurzes Kochen mit 5-*n*. Salpetersäure oder durch längere Einwirkung konzentrierter Säure bei 0°.

Befriedigende Ausbeuten erzielt man jedoch nur, wenn man bei Gegenwart von Harnstoff arbeitet.

5 g trockne Sulfosäure wurden gekocht mit einer Mischung von 5 g Harnstoff und 50 ccm 5-*n*. Salpetersäure. Es entstand zuerst eine gelbe, dann eine rotbraune Lösung, und nach einer Stunde hatten sich reichlich schwere Prismen abgeschieden. Sie wurden heiß abgesaugt, mit Säure und Wasser gewaschen. Aus ihrer lichtbraunen Lösung in 25 Tln. Wasser und der nötigen Menge Soda wurden sie zur Reinigung noch einmal durch Salzsäure ausgefällt. Ausbeute 3.66 g.

Die lufttrockne Substanz änderte bei 105° ihr Gewicht nicht.

$C_{21}H_{21}O_7N_3S$. Ber. C 54.90, H 4.58, N 9.15.
Gef. » 54.94, » 4.80, » 9.03.

Die Nitrosulfosäure bildet kurze, strohgelbe, massive Prismen, die bisweilen zu schwalbenschwanzähnlichen Zwillingen verwachsen sind. Sie hat keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt von 300° an.

Sie ist kaum löslich in verdünnten Säuren wie in organischen Mitteln, sehr schwer in Wasser. Leicht in konzentrierter Salzsäure, Salpetersäure, ebenso in Soda und Laugen mit gelber Farbe.

Sie gibt die Ottosche Reaktion, jedoch viel schwächer als Strychnin.

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens diente die Lösung in 2 Molekülen $^n/_{10}$-Natronlauge. 0.2 g Sbst. Gewicht der Lösung 8.97 g. Prozentgehalt 2.23. Spez. Gewicht 1.01. Drehung im 1-dm-Rohr 8.20° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -364^0.$$

Die Anfangsdrehung von weniger als 7° wird schon in einigen Stunden fast konstant.

Amino-strychnin-sulfosäure I.

Man löste 3 g Nitrosäure bei 0° in 30 ccm konzentrierter Salzsäure und schüttelte etwa eine Stunde lang bei der gleichen Temperatur mit 6 g granuliertem Zinn. Die dekantierte, schwach gelbe Lösung verdünnte man mit 60 ccm Wasser, worauf bald die Abscheidung farbloser, langer Nadeln erfolgte. Sie wurden nach einigem Stehen in Eis abfiltriert, mit angesäuertem Wasser und Alkohol gewaschen. Die Ausbeute an diesem aschefreien Salz betrug 2.1 g. Das Filtrat

wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in 100 ccm Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Vom Sulfid wurde heiß abfiltriert und wieder im Vakuum stark konzentriert. Man gewann so noch 2 Krystallisationen des gleichen Salzes von 0.6 g und 0.2 g.

Das Hydrochlorid wurde für die Analyse aus 20 Teilen kochendem angesäuertem Wasser umkrystallisiert. Es enthält lufttrocken kein Krystallwasser.

$C_{21}H_{23}O_5N_3S, HCl$. Ber. C 54.08, H 5.15, Cl 7.73.
Gef. » 53.76, 53.96, » 5.64, 5.37, » 7.52.

Zur Darstellung der freien Base versetzte man die heiße Lösung des Salzes mit der gleichen Menge Natriumacetat. Schon in der Hitze schieden sich die Krystalle der Base ab, nach dem Abkühlen war ihre Menge ungefähr die berechnete.

Für die Analyse wurden sie aus 110—120 Teilen kochendem Wasser umgelöst und bei 105° getrocknet.

$C_{21}H_{23}O_5N_3S$. Ber. C 58.74, H 5.36, N 9.79.
Gef. » 58.74, 58.64, » 5.58, 5.61, » 9.83, 9.85.

Das Präparat krystallisiert in farblosen Nadeln oder dünnen Prismen. Es verkohlt über 270° erhitzt. Es ist leicht und farblos löslich in konzentrierter Salzsäure, wie in Soda und Laugen, schwer in Wasser, verdünnter Salzsäure; kaum löslich in organischen Mitteln. Mit Kaliumbichromat und Vitriolöl gibt es eine rein blaue, vergängliche Farbenreaktion.

Das Sulfat ist ziemlich leicht, das Nitrat schwer löslich.

Eine Lösung von 0.0836 g in 2 Äquivalenten $^n/_{10}$-Lauge — Gewicht der Lösung 4.02 g, Prozentgehalt 2.08, spez. Gewicht 1.01 — drehte im $^1/_2$-dm-Rohr 2.57° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -244.8^0.$$

Das Amin spaltet bei einstündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 110° kein Ammoniak ab.

Azo-strychnin-sulfosäure I.

Diese Substanz entsteht, wenn man die Reduktion des Nitrokörpers in alkalischer Lösung vornimmt, neben mehr oder weniger Amin.

3 g Säure wurden in 6.6 ccm *n*-Lauge und 60 ccm Wasser gelöst und bei 0° mit 45 g 2-prozentigem Amalgam (6 Äquiv.) eine halbe Stunde lang geschüttelt. Dann filtrierte man die hellgelb gewordene Flüssigkeit und neutralisierte sie mit 5-*n*. Salzsäure. Dabei schied sich ein gelber amorpher Niederschlag ab. Er wurde ohne Saugen abfiltriert und mit Wasser chlorfrei

gewaschen. Seine Krystallisation gelang nach vielen vergeblichen Versuchen auf dem folgenden Wege:

Man löste ihn in verdünntem Ammoniak und stellte die filtrierte Lösung unter ein Becherglas neben ein Gefäß mit Eisessig. Die dadurch erzielte allmähliche Neutralisation des Ammoniaks bewirkte eine äußerst langsame Ausscheidung der Azostrychnin-sulfosäure mit dem Erfolge, daß nach Verlauf von 5 Tagen die Krystallisation von flimmernden Blättchen stattgefunden hatte.

Als ihre Menge sich nicht mehr vermehrte, wurden sie abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. (Ausbeute 1 g.)

0.1599 g Sbst.: 0.2963 g CO_2, 0.0847 g H_2O. — 0.1013 g Sbst. verloren bei 80° im Vakuum über Pentoxyd 0.0143 g H_2O.

$C_{42}H_{42}O_{10}N_6S_2 + 8H_2O$ (998). Ber. C 50.50, H 5.81, H_2O 14.42.
Gef. » 50.54, » 5.88, » 14.13.

0.1528 g getrocknete Sbst.: 03303 g CO_2, 0.0741 g H_2O. — 0.1466 g getrocknete Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{42}H_{42}O_{10}N_6S_2$ (854). Ber. C 59.02, H 4.92, N 9.84.
Gef. » 58.96, » 5.38, » 9.73.

Das getrocknete Präparat ist grünlichgelb, an der Luft geht es unter Wasser-Aufnahme rasch wieder in das orangegelbe Hydrat über.

Der Azokörper krystallisiert in winzigen wetzsteinähnlichen Blättchen. Er ist in Wasser und organischen Mitteln unlöslich; leicht wird er von Soda und Ammoniak aufgenommen, ebenso von verdünnten Laugen mit goldgelber Farbe, schwer von konzentrierten.

Mit 5-*n*. Salzsäure scheidet er einen dunkelgrünen Körper ab, der sich in der Hitze mit rotvioletter Farbe löst; mit konzentrierter Salzsäure entsteht sofort eine rotviolette Lösung, aus der rasch grüne Nädelchen ausfallen, die durch Wasser wieder gelb werden und vielleicht ein unbeständiges Salz vorstellen.

Der Azokörper entsteht auch durch Oxydation der Amino-strychninsulfosäure mit Ferricyankalium, wie durch qualitative, besonders die Farbreaktionen nachgewiesen wurde.

Brom-strychnin-sulfosäure I.

2 g trockne Sulfosäure wurden übergossen mit 20 ccm Bromwasserstoffsäure (1.46). Dazu fügte man 0.93 g Brom (1.2 Mol.) und erwärmte gelinde auf dem Wasserbad. Es entstand unter Hellerwerden eine klare Lösung, aus der sich jedoch sofort ein Krystallbrei abschied. Nach dem Verdünnen mit 40 ccm heißem Wasser wurde er abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen: Menge 2.15 g.

Für die Analyse wurden die Krystalle in heißer Sodalösung aufgenommen und durch Essigsäure in Form kleiner, farbloser, rechtwinkliger oder doma-

tischer Prismen oder Tafeln wieder ausgefällt. (2.1 g; ber. 2.4 g.) Die Krystalle verlieren ihr Wasser langsam an der Luft bis auf 1.5—2%. Sie wurden bei 105° getrocknet.

$C_{21}H_{21}O_5N_2SBr$ (493). Ber. C 51.12, H 4.26, Br 16.23.
Gef. » 51.01, » 4.39, » 16.32.

Die Säure ist kaum löslich in Wasser, Eisessig, verdünnter Salzsäure, schwer in konzentrierter, leicht in starker Salpetersäure. Sie wird von Alkalien ohne Färbung aufgenommen. Sie gibt nicht die Strychnin-Reaktion.

0.0906 g Sbst. in 2 Äquiv. $^n/_{10}$-Lauge. Gewicht der Lösung 3.79 g. Prozentgehalt: 2.39. Spez. Gewicht 1.01. Drehung im $^1/_2$-dm-Rohr 2.82° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -233.6^0.$$

Brom-nitro-strychnin-sulfosäure.

Bei 20-stündiger Einwirkung konzentrierter Salpetersäure bei 0° auf die bromierte Säure bleibt diese fast völlig unverändert. Bisweilen gelang es jedoch nicht, sie in krystallisiertem Zustand zurückzugewinnen, da offenbar schon geringe Mengen ihre amorphe Abscheidung veranlassen.

Stets sind die isolierten Krystalle (Prismen) gelb gefärbt, zeigen jedoch den Stickstoffgehalt und fast genau die Drehung des Ausgangsmaterials.

Ber. N 5.7. Gef. N 5.6.

$$[\alpha]_D^{20} = -243^0 \text{ statt } 233.6^0.$$

Ebensowenig wurde eine Nitrierung erzielt durch Kochen mit 5-*n*. Salpetersäure bei Gegenwart von Harnstoff. Die abgeschiedenen, auch hier gelben Prismen gaben bei der Verbrennung die Werte für Bromsulfosäure, so daß die Farbe einer Verunreinigung zuzuschreiben ist.

Es wurde deshalb versucht, umgekehrt Brom in die Nitrostrychninsulfosäure einzuführen: 1 g Nitroderivat wurde gelöst in 10 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.49). Bei Zugabe von 0.2 g Brom (ber. 0.35 g) entstand sofort eine reichliche Abscheidung von rotgelben, massiven, quadratischen Tafeln. Sie stellen ein Perbromid vor, denn nach der Isolierung gaben sie, besonders beim Waschen mit Wasser, Brom ab, weshalb ihre Analyse nicht ausgeführt wurde. Unter ihrer Mutterlauge verwandelten sie sich im Laufe von mehreren Stunden in feine gelbe Prismen, ebenfalls ein Perbromid, da sie beim Waschen mit Wasser Brom abspalteten.

Auf Zugabe von je 20 ccm absolutem Alkohol und Äther nach 3-tägigem Stehen gingen sie in Lösung. Bald schieden sich jedoch

wieder 0.43 g strohgelbe Prismen ab, welche Brom in fester Bindung enthielten.

Sie wurden für die Analyse bei 80° im Vakuum getrocknet.

$C_{21}H_{21}O_5N_2SBr$. Ber. C 51.12, H 4.26, N 5.7.
Gef. » 51.88, » 4.65, » 6.65.

$$[\alpha]_D^{20} = -229.9^0$$

Die Analyse zeigt, daß die Nitrogruppe durch das Brom fast völlig verdrängt worden ist, und die Größe der Aktivität machte es wahrscheinlich, daß dieselbe Bromsulfosäure sich gebildet hat wie bei der direkten Einwirkung des Halogens.

Bei einem anderen Versuch wurde auf 1 g Nitroderivat 0.4 g Brom (ber. 0.35 g) verwendet. Die Mischung zeigte die gleichen Erscheinungen. Sie blieb jedoch 8 Tage stehen. Der Niederschlag wurde dann abgesaugt, in kochendes Wasser gebracht und wieder abfiltriert.

Man nahm ihn in Sodalösung auf und versetzte in der Hitze mit Essigsäure. Es entstand eine Fällung von kleinen, breiten, gelben Nadeln (Menge 0.16 g), die Brom enthielten.

Sie verloren im Vakuum bei 105° 6.64 % Wasser.

$C_{21}H_{20}O_7N_3SBr+H_2O$. Ber. C 45.32, H 3.96, H_2O 3.24 (bei 135° im Vakuum.)
Gef. » 45.17, » 4.36, » 3.37.

Monochlor-strychnin-sulfosäure I.

Zu einer Lösung von 2 g Sulfosäure in 30 ccm konzentrierter Salzsäure goß man bei 0° unter kräftigem Schütteln die berechnete Menge Chlorwasser. Bald entstand eine weiße Fällung, die nach 30 Minuten abgesaugt wurde. Menge 1.4 g. Für die Analyse wurde sie in 100 ccm Sodalösung aufgenommen und in der Hitze durch Essigsäure in massiven, sechsseitigen, domatischen Prismen ausgefällt (1.2 g).

Die lufttrockne Substanz verlor im Vakuum bei 105° ein Molekül Wasser.

$C_{21}H_{21}O_5N_2SCl + H_2O$. Ber. H_2O 3.85. Gef. H_2O 4.12.

$C_{21}H_{21}O_5N_2SCl$. Ber. C 56.19, H 4.68, Cl 7.92.
Gef. » 55.94, » 4.77, » 7.75.

Für die Bestimmung der Aktivität wurde das Präparat in 2 Molekülen $^n/_{10}$-Lauge gelöst:

$$[\alpha]_D^{20} = -\frac{2.66 . 100 . 2}{2.20 . 1.01} = -239.9^0.$$

Das Derivat löst sich leicht in Soda und Laugen, schwer in konzentrierter Salz- und Salpetersäure, kaum in verdünnten Säuren und

Wasser. Es hat keinen Schmelzpunkt. Mit Chromsäure gibt es eine schwache Violettfärbung.

Dichlor-strychnin-sulfosäure I.

In eine Lösung von 1 g Sulfosäure in 15 ccm kalter, konzentrierter Salzsäure leitete man 3 Minuten lang einen mäßigen Chlorstrom. Nach einer Viertelstunde verdünnte man die klare, grünliche Lösung mit dem gleichen Volumen kochendem Wasser.

Die Menge des so gewonnenen, farblosen Niederschlags war nach dem Auswaschen mit heißem Wasser 1.03 g. Zur Reinigung wurde er aus heißer Sodalösung durch Essigsäure ausgefällt (0.9 g). Die dicken, klaren, sechsseitigen Tafeln enthielten lufttrocken Krystallwasser, das durch Trocknen im Vakuum entfernt wurde.

$C_{21}H_{20}O_5N_2SCl_2 + H_2O$. Ber. H_2O 3.56. Gef. H_2O 3.2.

$C_{21}H_{20}O_5N_2SCl_2$. Ber. C 52.07, H 4.13, Cl 14.85.
Gef. » 51.64, 52.09, » 4.20, 4.32, » 14.92.

Für die in 2 Äquivalenten $^n/_{10}$-Lauge gelöste Substanz wurde gefunden:

$$[\alpha]_D^{20} = -\frac{1.74 . 100 . 2}{2.21 . 1.01} = -155.9^0.$$

Das Derivat ist sehr schwer löslich in verdünnter, schwer in konzentrierter Salz- und Salpetersäure, kaum löslich in Wasser. Mit Chromsäure gibt es eine hellrosa Färbung.

Chlorid des Iso(?)-strychnin-sulfosäure-anhydrids.

2 g trockne Sulfosäure I wurden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure 5 Stunden auf 130—135° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich im Rohr schöne, lange Prismen abgeschieden, die nach dem Abkühlen in einer Kältemischung auf Nitrocellulose abfiltriert und durch Decken mit eiskalter, konzentrierter Salzsäure von der braunen Mutterauge befreit, dann mit Wasser nachgewaschen wurden. Das Filtrat enthielt keine Schwefelsäure. Die Ausbeute an nur ganz schwach gefärbter Substanz betrug 1.0 g. Lufttrocken enthielt sie Krystallwasser, das sie bei 80° im Vakuum über Pentoxyd verlor.

$C_{21}H_{21}O_4N_2SCl + 2H_2O$. Ber. H_2O 7.68. Gef. H_2O 7.44.

$C_{21}H_{21}O_4N_2SCl$. Ber. C 58.20, H 4.85, N 8.20.
Gef. » 57.64, 58.24, » 5.18, 5.12, » 8.30.

Die Substanz gibt die Ottosche Strychnin-Reaktion; sie färbt sich bei hoher Temperatur braun und verkohlt. In Alkalien und Soda löst sie sich leicht und ohne Färbung; nach einiger Zeit scheiden sich

amorphe Körner, allerdings in geringer Menge, aus, die vielleicht die freie Base vorstellen.

Das Präparat löst sich in heißer, konzentrierter Salzsäure nicht unbeträchtlich, in kaltem Wasser so wenig, daß dieses keine Chlorreaktion gibt. Mit viel Wasser gekocht, geht es in Lösung, jedoch unter Veränderung, die zu der unten beschriebenen Substanz führt.

Iso(?)-strychnin-sulfosäure I.

0.4 g des oben beschriebenen Anhydrids wurden so lange mit 400 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht, bis es in Lösung gegangen war. Nach dem Abdampfen im Vakuum blieb nun eine chlorfreie Substanz zurück. Sie wurde zur Entfernung der Färbung in kochendem Wasser gelöst und mit Tierkohle gekocht, aus dem Filtrat wieder durch Eindampfen isoliert. Zur Reinigung löste man sie schließlich in heißer, wäßriger Soda, filtrierte und fällte mit Essigsäure. Ausbeute 0.3 g.

Das lufttrockne Präparat enthielt etwa 2 Moleküle Krystallwasser, das es bei 100° im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid abgab.

$C_{21}H_{22}O_5N_2S + 2H_2O$. Ber. H_2O 8.00. Gef. H_2O 7.50.

$C_{21}H_{22}O_5N_2S$. Ber. C 60.87, H 5.31.
Gef. » 60.90, 60.50, » 5.58, 5.2.

Zur Bestimmung der Aktivität diente die Lösung der Säure in 2 Molekülen $^{n}/_{20}$-Lauge:

$$\text{I.} \quad [\alpha]_D^{20} = -\frac{5.15 \,.\, 100}{2.10 \,.\, 1.01} = -241.9^0.$$

$$\text{II.} \quad » \quad = -240^0$$

Die Drehung des Ausgangsmaterials, der Strychninsulfosäure I, ist zu — 233° bestimmt worden.

Der Vergleich beider Werte läßt erkennen, daß es sich bei der Bildung der Isosäure nicht um eine Racemisierung handeln kann. Andererseits ist der Unterschied der Aktivität nicht beträchtlich.

Die Isosäure ist jedoch in heißem Wasser sehr viel schwerer löslich (1:1000). Sie krystallisiert daraus nur sehr langsam in schmalen, schweren, rechtwinkligen Prismen, die häufig einseitig zugespitzt sind. Sie gibt die Ottosche Strychnin-Reaktion sehr kräftig.

Chlorid des Iso-nitro-strychnin-sulfosäureanhydrids I.

Die klare, hellgelbe Lösung von 1 g Nitrosulfosäure in 10 ccm Salzsäure (1.19 g) wurde 5 Stunden im Rohr auf 120° erhitzt. Da aus der braun gefärbten Lösung in der Kälte nichts ausfiel, wurde sie mit dem doppelten Volumen heißem Wasser verdünnt. Die abgeschiedenen Krystallkörner wurden zur Reinigung in konzentrierter Salzsäure gelöst, durch Nitrocellulose filtriert, und aus dem Filtrat durch Wasser

wieder gefällt (0.5 g). Zur Analyse diente das bei 80° im Vakuum getrocknete Präparat.

$C_{21}H_{20}O_6N_3SCl$. Ber. C 52.78, H 4.18, Cl 7.53.
Gef. » 52.65, 52.90, » 4.39, 4.20, » 7.28.

Das Anhydrid löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure, schwer in verdünnter. Es krystallisiert in fast farblosen Zwillingsprismen oder unregelmäßigen Blättchen.

In Wasser ist es so gut wie unlöslich; beim Kochen geht es anscheinend schwerer als das nicht substituierte Anhydrid in eine chlorfreie Substanz über.

Iso-nitro-strychnin-sulfosäure I.

0.85 g des zuvor beschriebenen Körpers wurden mit 2000 Teilen Wasser 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Aus der entstandenen gelben Lösung isolierte man die Säure nach dem Kochen mit Tierkohle durch Eindampfen im Vakuum und reinigte sie weiter durch Ausfällen mit Salzsäure aus ihrer heißen Lösung in Soda. Ausbeute an chlorfreier Substanz 0.28 g. Für die Analyse trocknete man bei 105° im Vakuum.

$C_{21}H_{21}O_7N_3S$. Ber. C 54.90, H 4.58.
Gef. » 54.87, » 4.41.

Die Lösung der Säure in 2 Molekülen $^n/_{10}$-Lauge zeigte:

$$[\alpha]_D^{20} = -\frac{3.26 \cdot 100 \cdot 2}{2.26 \cdot 1{,}01} = -285.9^0.$$

Die Drehung des isomeren Ausgangsmaterials ist -364^0.

Auch die Löslichkeit in heißem Wasser ist eine andere: 1 : 1000 bei der Isosäure gegen 1 : 2000. Sie scheidet sich daraus in abgerundeten, dunkelgelben Prismen aus.

Aminoxyd der Strychnin-sulfosäure I.

Eine Lösung von 2 g Sulfosäure in 9.7 ccm *n*-Lauge und 40 ccm gewöhnlichem Wasserstoffsuperoxyd blieb 24 Stunden bei Zimmer-Temperatur stehen. Dann verdünnte man auf 150 ccm, erhitzte und versetzte mit 9.7 ccm *n*-Salzsäure, wobei schon der größte Teil des Oxyds ausfiel.

Das nach dem Erkalten abfiltrierte Produkt wurde zur Entfernung etwa unveränderter Säure mit 180 Teilen Wasser ausgekocht und dann aus seiner Sodalösung durch Säure in Form langer, farbloser Nadeln ausgefällt. Ausbeute 1.6 g.

Das lufttrockne Präparat enthält 2 Moleküle Krystallwasser. Sie wurden durch Trocknen im Vakuum bei 135° ausgetrieben.

$C_{21}H_{22}O_6N_2S + 2H_2O$. Ber. C 54.08, H 5.58, H_2O 7.73.
Gef. » 53.84, » 5.87, » 8.24.

$C_{21}H_{22}O_6N_2S$. Ber. C 58.60, H 5.12.
Gef. » 58.71, » 5.38.

$$[\alpha]_D^{20} = -\frac{1.22 \cdot 100 \cdot 2}{2.18 \cdot 1.01} = -101.8^0 \text{ (für die Lösung in 2 Mol. } ^n/_{10}\text{-Lauge).}$$

Das Aminoxyd ist in Wasser äußerst schwer löslich; schwer in konzentrierter Salzsäure.

Durch Schwefeldioxyd wird es leicht reduziert.

Aminoxyd der Nitro-strychnin-sulfosäure.

Es wurde genau so dargestellt und isoliert, wie das oben beschriebene Oxyd. Für die Analyse wurde es aus heißem Wasser, worin es reichlich löslich ist, umkrystallisiert. Es blieb dabei ein großer Teil ungelöst, der anscheinend unveränderte oder zurückgebildete Nitrosäure war. Die Ausbeute betrug deshalb bloß 36 %. Die lufttrockne Substanz enthielt Krystallwasser, das sie bei 135° im Vakuum verlor.

$C_{21}H_{21}O_8N_3S$. Ber. C 53.05, H 4.42.
Gef. » 52.93, » 4.58.

$$[\alpha]_D^{20} = -\frac{2.91 \cdot 100 \cdot 2}{2.40 \cdot 1.01} = -240^0.$$

Die Drehung änderte sich in der alkalischen Flüssigkeit auch nach längerer Zeit nicht, so daß Zersetzung offenbar nicht eintrat.

Das Oxyd ist schwer löslich in kaltem Wasser und verdünnter Salzsäure, leicht in konzentrierter. Es krystallisiert in massiven, gelben Nadeln ohne Schmelzpunkt.

Monobrom-strychninonsäure.

Die Darstellung des Monobromstrychnins geschah nach der Vorschrift von H. Beckurts[1]). Doch erwies es sich als praktischer, das Rohprodukt aus heißem Aceton umzukrystallisieren, da es in Alkohol zu leicht löslich ist. Die so gewonnenen, farblosen, rhombischen Tafeln zeigten den angegebenen Schmp. 221—222°.

5 g gepulvertes Bromstrychnin wurden in 500 ccm Aceton durch Erwärmen gelöst. Dann kühlte man auf 0° ab und trug bei dieser Temperatur in die klar gebliebene Lösung unter beständigem Turbinieren im Laufe von 8 Stunden 6.3 g gepulvertes Permanganat ($10\frac{0}{2}$) in kleinen Portionen ein. Nach dem Verschwinden der violetten Farbe saugte man den Manganschlamm ab und extrahierte aus ihm die Kaliumsalze durch Ausschütteln mit Wasser und zerkleinertem Eis. Durch Filtration trennte man vom Dioxyd und fügte der alkalischen Flüssigkeit das Säureäquivalent zu.

---

[1]) Diese Berichte **23**, Ref. 495 [1890].

Man extrahierte dreimal mit Chloroform, trocknete dieses mit Sulfat und verdampfte auf dem Wasserbad. Dabei blieb ein schwach gefärbter, krystallinischer Rückstand, der durch Waschen mit kaltem Aceton farblos wurde. Ausbeute 0.8 g gleich 16 %. Nach zweimaligem, raschem Umkrystallisieren aus je 100 ccm 2-*n*. Essigsäure, wobei in 50-proz. Säure gelöst wurde, wurden 0.68 g in Prismen krystallisiertes, ganz reines Produkt erhalten.

Über Kali getrocknet verlor es bei 105° im Vakuum noch 6 % Wasser.

0.1421 g Sbst.: 0.2778 g CO_2, 0.0535 g H_2O. — 0.1859 g Sbst.: 0.0724 g AgBr.

$C_{21}H_{19}O_6N_2Br$. Ber. C 53.05, H 4.00, Br 16.84.
Gef. » 53.32, » 4.18, » 16.57.

Eine Lösung von 0.0944 g Sbst. in 1 Äq. = 2.00 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge — Gewicht der Lösung 2.07 g, Prozentgehalt 4.56, spez. Gewicht 1.01 — drehte gelbes Licht im $^1/_2$-dm-Rohr 1.26° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -54.8^0.$$

Die Monobrom-strychninonsäure löst sich schwer in heißem Wasser und scheidet sich in der Kälte in zwillingsverwachsenen Nadeln ab. Sie löst sich zuerst leicht in Alkohol, fällt aber schnell in Form schwerer löslicher Tafeln wieder aus, reichlich in Eisessig, zuerst ziemlich leicht in heißem Aceton (unter späterer Abscheidung weniger löslicher Prismen), Essigster, Chloroform, schwer in Benzol, nicht in Äther. Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 268—270° (korr. 274—276°), nachdem sie schon vorher gesintert ist und sich braun gefärbt hat.

378. A. Ladenburg (gemeinschaftlich mit Dr. Sobecki): Zur Existenz flüssiger Racemverbindungen.

(Eingegangen am 1. August 1910.)

In früheren Abhandlungen habe ich bereits diese Frage diskutiert; doch waren die Schlüsse, die ich aus jenen Versuchen ziehen konnte, nicht so streng, um dieses Problem als gelöst ansehen zu können. Den Beweis für die Existenz gelöster Racemkörper, den ich am Schluß der Abhandlung über partielle Racemie gab[1]), halte ich allerdings für ganz streng, und damit ist die Prinzipienfrage eigentlich erledigt; doch habe ich geglaubt, daß es richtig sein würde, auch bei flüssigen Körpern Racemie nachzuweisen, und habe zu diesem Zweck das inaktive α-Pipecolin näher untersucht. Dasselbe hat den Schmp. —5°, während reines *d*-Pipecolin bei +9° erstarrt.

[1]) Ann. d. Chem. **364**, 271. Auch Walden, Chem.-Ztg. vom 31. März 1910, ist dieser Ansicht.

Es wurde nun versucht, das Schmelzpunktdiagramm eines Gemenges von inaktivem und von *d*-Pipecolin und auch von ersterem und *l*-Pipecolin herzustellen, was allerdings Schwierigkeiten machte, die sich aber doch überwinden ließen.

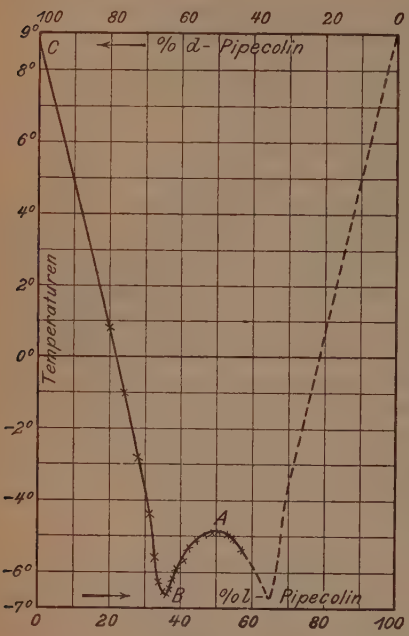
Zur Ausführung der Versuche wurde auf die Herstellung des *α*-Pipecolins große Sorgfalt verwandt. Das aus möglichst reinem *α*-Picolin hergestellte Pipecolin wurde in Chlorhydrat verwandelt und mehrfach umkrystallisiert (der Schmelzpunkt lag bei 208—209°). Die daraus gewonnene inaktive Base wurde in Bitartrat übergeführt, das nach mehrfacher Krystallisation die reine *d*-Base lieferte, deren Drehungswinkel im Dezimeterrohr +30.4° betrug. Zur Reindarstellung der *l*-Base wurde das camphersulfonsaure Salz verwendet, das allerdings erst nach mehrfacher Krystallisation annähernd rein war und dann die *l*-Base mit dem Drehungswinkel —30.2° lieferte. Die Pipecoline wurden sorgfältig über Natrium getrocknet und destilliert. Die Bestimmung der Gefrierpunkte geschah im Beckmannschen Apparat, und die Temperatur wurde mit einem in $^1/_{10}$-Grade geteilten Thermometer abgelesen. Um jeden Einfluß von Feuchtigkeit und Kohlensäure auszuschließen, wurde die Base vor jedem Schmelzpunktsversuch mit frischem Natrium versetzt.

In der folgenden Tabelle sind die Gefrierpunkte bekannter Mischungen von *d*- und *l(r)*-Pipecolin zusammengestellt[1]):

d-Pipecolin %	*l*-Pipecolin %	Schmelzpunkt °
100	0	+ 8.95
79.9	20.1	+ 0.85
75.8	24.2	— 1.0
72.1	27.9	— 2.8
68.9	31.1	— 4.35
67.5	32.5	— 5.6
66.0	34.0	— 6.25
64.9	35.1	— 6.65
63.5	36.5	— 6.5
62.3	37.7	— 6.2
61.1	38.9	— 5.95
59.2	40.8	— 5.65
57.4	42.6	— 5.35
55.6	44.4	— 5.15
53.3	46.7	— 4.95
51.0	49.0	— 4.9
50.0	50.0	— 4.9
47.2	52.8	— 5
45.6	54.4	— 5.1
43.2	56.8	— 5.4

[1]) Diese Mischungen sind aus *d*- resp. *l*-Pipecolin und inaktiver Base hergestellt und dann auf *d*- und *l*-Komponente umgerechnet.

Die erhaltenen Resultate gewinnen bedeutend an Übersichtlichkeit, wenn man die Gefrierpunkte als Funktion der prozentualen Zusammensetzung darstellt, wie dies auf nebenstehender Kurve geschehen ist.



Aus dem Verlauf der Kurve ersieht man, daß bei 50 % *d*- und 50 % *l*-Pipecolin, d. h. also bei der inaktiven Base, ein deutliches Maximum des Schmelzpunktes vorhanden ist, das durch Zusatz von aktiver Base, mehr und mehr abnimmt. Daraus folgt, daß die inaktive Base als Racemverbindung aufzufassen ist. Dagegen entspricht der Punkt B dem eutektischen Punkt. Hier ist ein deutliches Minimum vom Schmp. —6.65°, das aus 64.1 % *d*- und 35.9 % *l*-Pipecolin oder auch aus 71.8 % *r*- und 28.2 % *d*-Pipecolin zusammengesetzt ist. Solche Gemische, die 64.1 % oder weniger *d*-Pipecolin enthalten, scheiden beim Abkühlen zunächst *r*-Pipecolin aus, während die an *d*-Pipecolin reicheren Gemenge dieses ausscheiden. Im ersten Fall dreht also die auskrystallisierte Base schwächer, als die Base der Mutterlauge, während gerade das entgegengesetzte im zweiten Fall stattfindet. Dies wurde experimentell bestätigt gefunden.

Ein Gemenge von 14.6 % *d*-Pipecolin und 85.4 % *r*-Pipecolin, welches im 5-cm-Rohr 2.3° drehte (ber. 2.22°), wurde durch Abkühlen teilweise zum Krystallisieren gebracht, der Krystallbrei rasch an der Pumpe abgesaugt und das dann geschmolzene Pipecolin, ebenso wie das flüssig gebliebene, nach sorgfältigem Trocknen über Natrium auf das optische Drehungsvermögen untersucht. Die aus den Krystallen stammende Base drehte +1.7° im 5-cm-Rohr, während das nicht ausgefrorene Pipecolin einen Drehungswinkel von 2.6° im 5-cm-Rohr zeigte. Ferner wurde ein Gemisch von 51.5 % *d*- und 48.5 % *r*-Pipecolin, das +9.2° (ber. 9.1°) im 5-cm-Rohr drehte, derselben Behand-

lung unterworfen, wobei sich ergab, daß das aus den Krystallen stammende Pipecolin eine Drehung von +11.0° hatte, während das flüssig gebliebene nur +7.5° im 5-cm-Rohr drehte.

Bei anderen flüssigen inaktiven Körpern, die nicht so leicht krystallisieren, die chemische Natur nach anderen Methoden zu bestimmen, gab kein bestimmtes Resultat. So sollte z. B. die chemische Natur des Dipentens durch seine Löslichkeit festgestellt werden. Dazu gehörte vor allem eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Terpens in Lösung.

Die beiden Limonene zeigten nicht den gleichen Drehungswinkel, sie wurden so gemischt, daß immer eine ganz inaktive Lösung entstand. Diese wurde in 97-proz. Eisessig gelöst und dann mit einer quantitativ bekannten Brom-Eisessig-Lösung versetzt, bis freies Brom nachgewiesen werden konnte. Aus dem verbrauchten Brom wurde dann das vorhandene Terpen berechnet, wobei allerdings nur 89—90 % des vorhandenen Terpens gefunden wurden.

Nun wurden Löslichkeitsbestimmungen von Dipenten in 98—99-proz. Eisessig gemacht, indem dieser mit überschüssigem Dipenten mehrere Stunden bei 12° geschüttelt wurde. Dann wurde ein Teil der Lösung abgehoben und die darin enthaltene Menge Dipenten durch Brom bestimmt.

So wurden in 100 g Eisessig gefunden:

I. 14.46. II. 14.43. III. 14.0. IV. 15.6. V. 14.78.

Jetzt wurde das Dipenten etwa mit 10 % *d*-Limonen versetzt und von neuem die Löslichkeitsbestimmung mit demselben Eisessig und bei derselben Temperatur ausgeführt. Jetzt lösten 100 Teile Eisessig

I. 14.8 II. 14.64

Terpen, also dieselbe Menge wie oben. Allein jetzt war die Lösung stark rechtsdrehend.

Das Resultat ist widersprechend. Während die unveränderte Löslichkeit dafür spricht, daß das Dipenten ein Gemenge sei, führt der optisch-aktive Zustand der Lösung zu der Ansicht, daß man es mit einer Racemverbindung zu tun habe. Für wahrscheinlicher halte ich das erstere, da auch meine früheren Wärmetönungsversuche zu dieser Ansicht führten und man als möglich annehmen kann, daß bei solchen Löslichkeitsversuchen das eine Limonen durch gleiche Mengen des anderen verdrängt werden könnte. Immerhin waren bei diesen Versuchen so viele Fehler möglich, daß ich mich mit diesem Resultat nicht zufrieden geben wollte und vorzog, die Resultate eines anderen ähnlichen Versuches abzuwarten, bei welchem die in Lösung gegangene Menge mit größerer Sicherheit zu bestimmen war, und zwar

wurde jetzt mit α-Äthyl-piperidin gearbeitet, von dem ich wußte, daß es in Wasser eine beschränkte Löslichkeit besitzt.

Die Base wurde in anderer Weise als früher gewonnen, und zwar aus Picolin, das mit 40-proz. Formaldehyd 10—12 Stunden im Einschmelzrohr erhitzt wurde (und zwar auf 70 g Picolin 100 g Aldehyd). Der fast farblose Röhreninhalt wurde nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und dann das unveränderte Picolin mit Wasserdampf übergetrieben; der Rückstand wurde stark eingedampft, um den Formaldehyd möglichst zu entfernen, dann das Produkt mit konzentrierter Natronlauge versetzt und mit Chloroform 6-mal ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterließen die Auszüge α-Picolylalkin als braun gefärbte Flüssigkeit, welche über Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum zweimal destilliert wurde (Sdp. 120—121° bei 15 mm). Zwecks Überführung des α-Picolylalkins in das α-Äthyl-pyridin wurde ersteres mit der fünffachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor in Einschmelzröhren auf 135° während 10 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in ein starkwandiges Gefäß gebracht, mit Kältemischung gut abgekühlt und unter Rühren allmählich doppelt soviel Zinkstaub eingetragen, als Alkin angewandt worden war. Darauf wurde in ganz kleinen Portionen die sechsfache Menge konzentrierter Salzsäure zugegeben und danach noch längere Zeit gerührt, so daß die Gesamtdauer der Reduktion 3 Tage betrug. Nach dem Abfiltrieren vom überschüssigen Zinkstaub wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge übersättigt und das α-Äthylpyridin mit Wasserdampf übergetrieben. Die Base wurde mit Kali getrocknet und durch Destillation gereinigt, wobei sie zwischen 148—150° überging.

Die Überführung in das Piperidinderivat geschah mittels Natrium und Alkohol. Das rohe α-Äthyl-piperidin wurde über das Chlorhydrat gereinigt, was durch zweimaliges Umkrystallisieren des Salzes aus Alkohol-Aceton-Mischung erreicht wurde. Der Schmelzpunkt des reinen α-Äthylpiperidin-chlorhydrats lag bei 179—180°, ohne sich weiter zu ändern. Die daraus in Freiheit gesetzte Base sott bei 141.5—142.5°.

Die Spaltung der Base wurde zunächst mit *d*-Weinsäure vorgenommen, indem äquimolekulare Mengen von Säure (in konzentrierter wäßriger Lösung) und α-Äthylpiperidin zusammengebracht wurden. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Bitartrats konnte man jedoch nicht zur Konstanz des Drehungswinkels gelangen; der höchste Wert betrug +7.7° im 5-cm-Rohr. Deshalb wurde ein kleiner Versuch mit linksdrehender Base und Reychlerscher Camphersulfonsäure angestellt, wobei sich ergab, daß die Linksdrehung zunahm.

Deshalb wurde die Base aus den Mutterlaugen des *d*-Bitartrats in Freiheit gesetzt und mit Camphersulfonsäure zusammengebracht. Nach zweimaligem Umkrystallisieren des ausgeschiedenen Salzes zeigte die Base eine Drehung von —8.9° im 5-cm-Rohr. Beim nochmaligen Ansetzen mit Camphersulfonsäure und darauf folgenden Rektifizieren der Base über Natrium betrug der Drehungswinkel im 5-cm-Rohr —9.0° bei 23°. Da ihre Dichte bei dieser Temperatur zu $d^{23} = 0.8451$ gefunden wurde, so berechnet sich daraus das spezifische Drehungsvermögen des α-Äthylpiperidins zu $[\alpha]_D = -21.3°$.

Die quantitative Bestimmung des Äthylpiperidins geschah durch Titration mit Salzsäure von bekanntem Titer unter Anwendung von *o*-Nitrophenol als Indicator. Um die Brauchbarkeit der Methode zu ermitteln, wurde eine bestimmte Menge Base in einem mit Glasstöpsel verschließbaren Kolben abgewogen und darauf mit Salzsäure titriert.

Angewandt		Gefunden	
I. 0.9698 g	II. 1.1791 g	I. 0.9676 g	II. 1.1738 g

also bei I. 99.77 %, bei II. 99.55 % der angewandten Base.

Die Genauigkeit war mithin ausreichend.

Da in einem Vorversuche gefunden wurde, daß sich die Löslichkeit des Äthylpiperidins in Wasser mit der Temperatur ganz erheblich ändert, so wurden stets gleichzeitig zwei Versuche angestellt und die Resultate nur mit einander verglichen. Die Versuchsanordnung war folgende: Eine bestimmte Menge Base und Wasser wurden in einen Tropftrichter gebracht, dessen Hahn und Stopfen sorgfältig mit Ramsay-grease eingerieben waren; darauf wurde die Luft in dem Tropftrichter etwas verdünnt, um ein Herausfallen des Stopfens zu verhüten und endlich das Rohr des Tropftrichters, welches ziemlich kurz gewählt wurde, zugeschmolzen. So wurden nun stets zwei Tropftrichter zusammen im Thermostaten, dessen Temperatur bei jedem einzelnen Versuch konstant gehalten wurde, aber stets so, daß sie der Zimmertemperatur möglichst gleich kam, einige Stunden geschüttelt, worauf die Flüssigkeiten mehrere Stunden bis zur vollkommenen Klärung der wäßrigen Phase im Thermostaten verblieben. Darauf wurden die Trichter aus dem Thermostaten genommen, möglichst rasch abgetrocknet, das Rohr aufgeschnitten, der Stopfen geöffnet und die schwerere wäßrige Lösung in einen gut verschließbaren gewogenen Kolben abgelassen, gewogen und titriert.

Zunächst wurden in beide Tropftrichter je 2 g inaktives Äthylpiperidin und 15 ccm Wasser gebracht und bei 25.1° geschüttelt.

I. 13.4787 g Lösung brauchten 9.57 ccm 0.6378-*n*. Salzsäure und 0.6 ccm 0.1257-*n*. Barytlauge; mithin waren in 100 Teilen 5.054 Teile Base gelöst.

II. 13.7855 g Lösung brauchten 9.72 ccm Salzsäure und 0.2 ccm Barytlösung; es waren also in 100 Teilen 5.063 Teile Äthylpiperidin gelöst.

Da die Resultate gut mit einander übereinstimmten, so wurde in derselben Weise der eigentliche Versuch gemacht.

In den Tropftrichter I kamen wieder 2 g inaktives Äthylpiperidin und 15 g Wasser; in den Tropftrichter II dagegen 1.8 g inaktives und 0.2 g *l*-Äthylpiperidin und 15 g Wasser. Die Temperatur im Thermostaten betrug 24.95°.

I. Inaktive Base. 14.498 g Lösung brauchten 10.27 ccm Salzsäure und 0.15 ccm Barytlösung; es lösten sich mithin in 100 Teilen 5.102 Teile Äthylpiperidin.

II. Inaktive und aktive Base. 14.500 g Lösung brauchten 10.28 ccm Salzsäure und 0.1 ccm Barytlösung; danach waren in 100 Teilen 5.108 Teile Base gelöst.

Es wurde noch ein Versuch wie der letzte mit denselben Mengenverhältnissen angestellt, nur mit dem Unterschiede, daß das Wasser zuerst mit den 1.8 g inaktiver Base geschüttelt wurde und nach einiger Zeit erst die aktive Base zugesetzt wurde. Die Temperatur im Thermostaten betrug 21.95°. Das Resultat blieb dasselbe.

I. Inaktive Base. 14.975 g Lösung brauchten 11.66 ccm Salzsäure und 0.05 ccm Barytlauge; es waren demnach in 100 Teilen 5.617 Teile Base gelöst.

II. Inaktive und aktive Base. 14.500 g Lösung brauchten 11.33 ccm Salzsäure und 0.15 ccm Barytlauge; es waren also in 100 Teilen 5.627 Teile Base gelöst.

Aus diesen Versuchen folgt, daß sich die Gesamtlöslichkeit nicht ändert, wenn zu der gesättigten Lösung des inaktiven Äthyl-piperidins eine aktive Komponente zugefügt wird. Interessant war es zu sehen, ob die in Lösung gegangene Base optisch-aktiv sei. Es wurde sowohl der ungelöste Anteil als auch der in Lösung gegangene polarimetrisch untersucht und dabei gefunden, daß beide in demselben Betrage, etwa dem Mischungsverhältnis von inaktiver und aktiver Base entsprechend, nämlich —0.8° drehten, daß sich also beide Basen in Lösung gegenseitig ergänzen können, d. h. wir fanden hier dasselbe Resultat wie beim Dipenten.

---

379. E. Börnstein: Eine Umlagerung in der Chinongruppe.

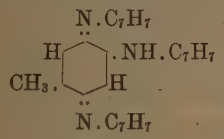
(Eingegangen am 4. August 1910.)

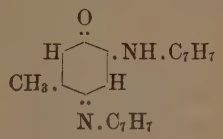
Vor längerer Zeit [1]) erwähnte ich bei der Beschreibug der »Perkinschen Base« aus *p*-Toluidin, des *p*-Tolylamido-ditolyl-*p*-toluchinondiimids (oder 4-Toluidino-toluchinondi-*p*-tolils nach der Bezeichnung,

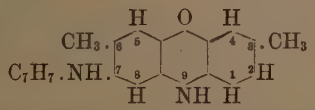
[1]) Diese Berichte **34**, 1283 [1901].

die es in Beilsteins Handbuch führt) der Formel I und des daraus durch verdünnte alkoholische Schwefelsäure entstehenden *p*-Tolylamidotolyl-*p*-toluchinon-monimids (4-Toluidino-toluchinon-mono-*p*-tolils) der Formel II, daß das letztere in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe in Lösung gehe, die sehr bald verblaßt, mehr und mehr rötlich wird, und daß dann auf Zusatz von Wasser eine tief orangegelbe Flüssigkeit entstehe, welche das Sulfat einer neuen, gut krystallisierenden Base enthält.

Diese Base habe ich nun näher untersucht. Dabei ergab sich, daß keine Änderung in der Zusammensetzung eingetreten war, die analytischen Zahlen für die Base sowohl wie für eine Anzahl ihrer Salze und Derivate vielmehr genau mit den für das Ausgangsmaterial der Schwefelsäure-Behandlung geforderten übereinstimmen. Dieser Umstand, in Verbindung mit der Tatsache, daß ein zweites Produkt der Reaktion sich nicht auffinden ließ, weist darauf hin, daß die Wirkung der Schwefelsäure sich hier in der Richtung einer isomeren Umlagerung, einer Atomverschiebung oder Bindungsänderung, bewegen dürfte. Und wenn man nach der Stelle sucht, an welcher ein Eingriff in die Molekel der Substanz stattgefunden haben könnte, so fällt der Blick gewissermaßen von selbst auf die Doppelbindungen, die den Körper als Chinonderivat charakterisieren, als den einer Umwandlungsreaktion am leichtesten zugänglichen Teil. Hier aber ergibt sich als die nächstliegende Annahme, daß das Sauerstoffatom unter Aufhebung der Doppelbindung in den benachbarten Benzolring hinübergreift, während gleichzeitig das dadurch verdrängte Wasserstoffatom an den Stickstoff der Imidgruppe wandert; es würde sich also unter Beseitigung des Chinon-Charakters zwischen den beiden Benzolkernen ein sie verknüpfender, sauerstoff- und stickstoffhaltiger dritter Sechsring ausbilden. Das führt für die neue Base zu einer Konstitution, die der Formel III entspräche.

I. 

II. 

III. 

Demnach wäre ein Abkömmling des seinerzeit von Bernthsen[1]) aus *o*-Aminophenol und Brenzcatechin dargestellten Phenoxazins ent-

[1]) Diese Berichte **20**, 942 [1887].

standen, das seinem vollen Namen nach als 3.6-Dimethyl-7-*p*-toluidino-phenoxazin zu bezeichnen wäre.

Mit der vorgeschlagenen Konstitutionsformel steht das Verhalten des Körpers, soweit sich darüber Beobachtungen machen ließen, in keinem Widerspruch. Sowohl seine schwere Reduzierbarkeit, als auch die Indifferenz gegenüber Hydroxylamin, mit dem die Ausgangssubstanz, ihrer zweifellosen Chinonnatur entsprechend, leicht, wenn auch in etwas ungewöhnlicher Weise reagiert[1]), lassen sich sehr wohl damit in Einklang bringen.

Bei den Versuchen, analoge Verbindungen darzustellen, gelang es bisher nicht, die Schwierigkeiten zu überwinden, die sich der Beschaffung geeigneter Ausgangskörper entgegenstellen.

Versuche.

Für die Darstellung des Ausgangsmaterials, der Perkinschen Base, führt der a. a. O. S. 1279 angegebene Weg, das Gemisch der aus dem Benzol-Extrakt erhaltenen Oxydationsprodukte von *p*-Toluidin durch Kaliumbichromat mit der 20-fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols auszukochen, nicht immer ganz zum Ziele. Wenn dabei nicht die in konzentrierter Schwefelsäure violett lösliche Base völlig rein erhalten wird, löst man nochmals in möglichst wenig Benzol und gießt in einen Überschuß von absolutem Alkohol, wodurch eine Fällung der völlig reinen Base entsteht, die sich nun in der vorgeschriebenen Weise durch alkoholische Schwefelsäure leicht in das reine Chinonmonimid vom Schmp. 181° überführen läßt.

Zur Umwandlung in die Phenoxazinbase wird dieses fein gepulvert in etwa das 10-fache Gewicht konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Um raschere Benetzung zu erzielen, empfiehlt es sich, das bronzefarbige Pulver mit wenig absolutem Alkohol anzureiben. Man verwendet vorteilhaft für die einzelne Operation kleinere Mengen von ca. 5 g, trägt diese in kleinen Portionen ein, sorgt durch Schütteln und Rühren, daß sie sich bald lösen, und vermeidet stärkere Erwärmung des Reaktionsgemisches. Nach wenigen Minuten ist die zunächst grüne Farbe der Lösung verschwunden und eine mehr oder weniger intensive orangegelbe an ihre Stelle getreten; dann wird sofort in einen Überschuß von kaltem Wasser gegossen, wodurch das Sulfat der Base teilweise gelöst, teilweise amorph und hochgelb gefärbt ausgeschieden wird. Durch Übersättigen mit Ammoniak wird die Base frei gemacht, abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Das wäßrige Filtrat ist meist schwach gelb gefärbt, enthält aber nur wenig Base; hat man die Einwirkung der Schwefelsäure durch längeres

[1]) Diese Berichte **34**, 4348 [1901].

Stehen des sauren Gemisches oder Erwärmung infolge von zu raschem Eintragen des Monimids zu stark werden lassen, so finden sich beträchtliche Mengen schwefelhaltiger Verbindungen im Filtrat gelöst.

Zur Reinigung löst man die Base nochmals in verdünnter Schwefelsäure, wobei oft verharzte Teile zurückbleiben, und fällt sie wieder mit Ammoniak aus. Dann krystallisiert man am besten ein- oder zweimal aus Äthyl- oder Methylalkohol, löst in heißem Aceton und spritzt mit — am besten warmem — Wasser aus. So wird die Verbindung ganz rein in glitzernden Nädelchen oder Blättchen von bräunlich-orangegelber Farbe und dem Schmelzpunkt 173° ausgeschieden, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1896 g Sbst.: 0.5553 g CO_2, 0.1129 g H_2O. — 0.1690 g Sbst.: 13.8 ccm N (19.8°, 754.2 mm).

$C_{21}H_{20}N_2O$. Ber. C 79.75, H 6.33, N 8.86.
Gef. » 79.87, » 6.61, » 9.20.

Das Chlorhydrat der Base wird erhalten, wenn man dieselbe in Salzsäure und Alkohol löst und die tiefrote Lösung unter zeitweiligem Zusatz neuer Salzsäure einengt; es bildet kleine Krystalle von rhomboederähnlicher Form mit grünlich-metallischem Oberflächenschimmer, die im durchfallenden Lichte tiefrot sind.

0.2472 g Sbst. (mit Kalk zersetzt): 0.0995 g AgCl.

$C_{21}H_{10}N_2O,HCl$. Ber. HCl 10.35. Gef. HCl 10.23.

Das Chloroplatinat fällt aus verdünnter wäßrig-salzsaurer Lösung auf Zusatz von Platinchlorid in Form von lebhaft roten Flocken aus, die durch Krystallisation aus einem Gemisch von 96-prozentigem Alkohol und Aceton (2 : 1) in schöne, flimmernde, rhombusförmige Blättchen von gelbroter Farbe und gelbem Flächenschimmer sich verwandeln.

0.2034 g Sbst.: 0.0382 g Pt.

$(C_{21}H_{20}N_2O,HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 18.71. Gef. Pt 18.78.

Das Sulfat scheidet sich bei langem Stehen einer Lösung der Base in überschüssiger wäßriger Schwefelsäure im Exsiccator in Form tiefroter Kryställchen ab, die in trocknem Zustande ihrem Aussehen nach an Nitroprussidnatrium erinnern. Aus Alkohol krystallisiert das Salz bei rascher Ausscheidung in roten Wärzchen, bei langsamer in hochroten, kompakten, würfel- bis prismenähnlichen Krystallen.

0.2189 g Sbst. (aus wäßriger Lösung gefällt): 0.1229 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{20}N_2O,SO_4H_2$. Ber. SO_4H_2 23.67. Gef. SO_4H_2 23.62.

Ein Pikrat der Base fällt in feinen, hochroten Krystallaggregaten beim Vermischen kalt gesättigter alkoholischer Lösungen der Base und von Pikrinsäure. Aus 96-prozentigem Alkohol krystallisiert es in gelbroten, mikroskopischen Prismen, aus siedendem Toluol, von dem es in der Kälte kaum gelöst wird, in hochroten Nadeln, Schmp. 227°.

0.1536 g Sbst.: 0.3377 g CO_2, 0.0636 g H_2O. — 0.1060 g Sbst.: 12.0 ccm N (15°, 752.9 mm).

$C_{21}H_{20}N_2O.C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 59.45, H 4.22, N 12.84.
Gef. » 59.96, » 4.60, » 12.91.

Auch mit 1 Mol. Phenyl-*iso*-cyanat gibt die Base eine Verbindung, wenn man ihre benzolische Lösung mit einer ebensolchen des gleichen Gewichts (also eines großen Überschusses) von Isocyanat vermischt. Dann entsteht eine sich rasch vermehrende Ausscheidung von blaßgelblichen Aggregaten feiner Nädelchen, die abgesaugt und einmal aus Äthyl-, einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert, weiße Rosetten und Krusten bildet, die bei 188° unter Zersetzung schmelzen.

0.1881 g Sbst.: 0.5310 g CO_2, 0.1083 g H_2O. — 0.1538 g Sbst.: 12.77 ccm N (23°, 762.3 mm).

$C_{21}H_{20}N_2O, C_7H_5NO$. Ber. C 77.24, H 5.75, N 9.65.
Gef. » 77.08, » 6.34, » 9.27.

Versuche, die Base zu acetylieren oder zu methylieren, schlugen fehl; ebenso blieb Hydroxylamin ohne jede Einwirkung.

Während das isomere Chinonmonimid durch Einwirkung von nascentem Wasserstoff leicht entfärbt, dann aber durch den Sauerstoff der Luft alsbald wieder regeneriert wird, verschwindet die gelbe Farbe einer alkoholischen Lösung der Phenoxazinbase erst nach längerem Kochen mit Zink oder Zinn und Säure, ist dann aber durch Oxydation nicht wieder herstellbar. Es tritt also völlige Zersetzung der Base ein, als deren Endprodukt in allen Fällen *p*-Toluidin auftrat, während es trotz zahlreicher Versuche nicht gelang, ein Zwischenprodukt der Reduktion in wesentlicher Menge zu fassen.

Charlottenburg, Laboratorium für organische Chemie der Königl. Technischen Hochschule.

---

380. Amé Pictet und Alfons Gams: Über eine neue Methode zur synthetischen Darstellung der Isochinolinbasen.

(Eingegangen am 30. Juli 1910.)

Im Anschluß an unsere Synthese des Papaverins[1]), welche, der Hauptreaktion nach, auf dem Anhydrisieren des Homoveratroylhomoveratrylamins (tetramethoxylierten Phenacetylamino-methyl-phenylcarbinols) mittels Phosphorpentoxyd gemäß folgender Gleichung beruht:

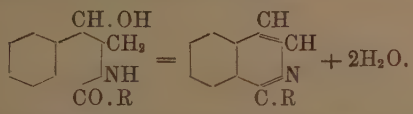
$$(CH_3O)_2C_6H_3.CH(OH).CH_2.NH.CO.CH_2.C_6H_3(OCH_3)_2 =$$
$$(CH_3O)_2C_6H_2.CH:CH.N:C.CH_2.C_6H_3(OCH_3)_2 + 2H_2O,$$

[1]) Diese Berichte **42**, 2943 [1909].

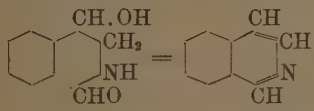
haben wir weitere acylierte Aminocarbinole der allgemeinen Formel

$$C_6H_5.CH(OH).CH_2.NH.CO.R$$

derselben Behandlung unterworfen. In allen von uns untersuchten Fällen (R = Methyl, Phenyl und Benzyl) fanden wir, daß die Kondensation mit Leichtigkeit in demselben Sinne vor sich geht, woraus sich eine bequeme und ziemlich ausgiebige Darstellungsmethode der in Stellung 1 substituierten Isochinoline ergibt:



Gegen unsere Erwartung stellte es sich weiter heraus, daß auch das Formylderivat des Aminomethyl-phenyl-carbinols in derselben Weise, und ohne irgend welche Abspaltung von Kohlenoxyd reagiert und mit befriedigender Ausbeute das Isochinolin selbst liefert:



Dies dürfte wohl zurzeit das einfachste Verfahren zur synthetischen Gewinnung dieser Base sein.

Zur Darstellung der Acylaminomethyl-phenyl-carbinole sind wir vom Acetophenon ausgegangen. Dasselbe wird nach der Vorschrift von Claisen und Manasse[1]) in sein ω-Isonitrosoderivat, und dieses mittels Zinnchlorür und Salzsäure nach Rupe[2]) in das ω-Amino-acetophenon-chlorhydrat, $C_6H_5.CO.CH_2.NH_3Cl$, übergeführt. Durch Kochen dieses Salzes mit Säuren resp. Säureanhydriden, oder durch Behandlung mit Säurechloriden in Gegenwart von Alkalien, gelangt man leicht zu den entsprechenden Acylderivaten,

$$C_6H_5.CO.CH_2.NH.CO.R.$$

Die Reduktion dieser Ketone zu den Carbinolen,

$$C_6H_5.CH(OH).CH_2.NH.CO.R,$$

erfolgt durch Natriumamalgam in absolut-alkoholischer Lösung bei einer Temperatur von 60—70°, indem man durch Zusatz von Eisessig dafür Sorge trägt, daß die Flüssigkeit stets neutral bleibt. Nach vollendeter Reaktion wird das Produkt entweder durch Wasser gefällt oder nach Eindampfen der Lösung aus heißem Wasser umkrystallisiert.

---

[1]) Diese Berichte **20**, 656, 2194 [1887].

[2]) Diese Berichte **28**, 254 [1895].

Die Überführung der Carbinole in Isochinolinbasen geschieht durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd in kochender Toluol- oder Xylollösung in der bereits von Pictet und Kay[1]) für die Darstellung der Dihydroisochinoline angegebenen Weise. Dabei ist zu bemerken, daß die Bildung der normalen Isochinolinbasen aus den Carbinolen unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser viel leichter und glatter vor sich geht, als die Bildung der Dihydrobasen aus den acylierten Phenyläthylaminen durch Eliminierung von einem Molekül Wasser.

ω-Phenacetylamino-acetophenon,
$C_6H_5.CO.CH_2.NH.CO.CH_2.C_6H_5$.

Diese Verbindung ist bereits von Robinson[2]) durch Behandlung von ω-Amino-acetophenon-chlorhydrat mit Phenacetylchlorid und Kalilauge erhalten worden. Wir haben sie in derselben Weise dargestellt und durch Umkrystallisieren aus einem Gemische von Benzol und Petroleumäther gereinigt. Sie bildet lange, farblose Säulen vom Schmp. 101—101.5°.

0.1792 g Sbst.: 0.4970 g CO_2, 0.0975 g H_2O.
$C_{16}H_{15}NO_2$. Ber. C 75.89, H 5.93.
Gef. » 75.63. » 6.06.

Phenacetylaminomethyl-phenyl-carbinol,
$C_6H_5.CH(OH).CH_2.NH.CO.CH_2.C_6H_5$.

3 g Phenacetylamino-acetophenon werden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit wenig Eisessig versetzt. Unter Erwärmen auf 60—70° auf dem Wasserbade fügt man portionenweise 25 g dreiprozentiges Natriumamalgam zu, indem man durch Zusatz von Eisessig die Lösung fortwährend neutral hält. Nach vollendeter Reduktion dampft man ein, nimmt den Rückstand in heißem Wasser auf und filtriert. Im Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Carbinol in feinen Nadeln aus, die bei 123° schmelzen. Ausbeute 1.4 g.

0.1566 g Sbst.: 0.4321 g CO_2, 0.0955 g H_2O.
$C_{16}H_{17}NO_2$. Ber. C 75.29, H 6.67.
Gef. » 75.25, » 6.78.

Der Körper ist in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht löslich; in Chloroform, Aceton und Essigäther löst er sich leicht, dagegen sehr schwer in Petroläther.

Vor kurzer Zeit hat Robinson (l. c.) dieselbe Reduktion des Phenacetylamino-acetophenons mittels Natriumamalgam, aber unter

[1]) Diese Berichte **42**, 1973 [1909].
[2]) Journ. Chem. Soc. **95**, 2167 [1909]

etwas anderen Bedingungen wie wir (Anwendung einer verdünnten methylalkoholischen Lösung und Neutralisieren durch Einleiten von Kohlendioxyd) ausgeführt, und dabei einen Körper bekommen, der bei 99° schmolz und offenbar von dem von uns erhaltenen Carbinol verschieden ist. Diesen Körper versuchte Robinson durch Behandlung mit Phosphorpentoxyd in kochender Benzollösung in Benzylisochinolin überzuführen, jedoch ohne Erfolg.

1-Benzyl-isochinolin.

3 Teile Phenacetylaminomethyl-phenyl-carbinol werden in 8—10 Teilen Xylol in der Wärme gelöst, mit 15 Teilen Phosphorpentoxyd versetzt und das Gemisch am Rückflußkühler während einer Viertelstunde gekocht, wobei sich das Phosphorpentoxyd gelblich färbt und zusammenballt. Dann wird das Xylol abgegossen und der halbfeste Rückstand vorsichtig mit Wasser behandelt, worin er sich leicht und vollständig auflöst. Beim Versetzen der Lösung mit festem Kali scheidet sich ein bräunliches Öl ab, das mit Äther extrahiert wird. Nach Abdestillieren des letzteren bleibt ein bald krystallinisch erstarrender Rückstand zurück, den man aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Benzylisochinolin bildet feine, farblose, bei 56° schmelzende Nadeln; es destilliert ohne Zersetzung etwas oberhalb 300°. Ausbeute 40 % der Theorie.

0.1688 g Sbst.: 0.5421 g CO_2, 0.0916 g H_2O.
$C_{16}H_{13}N$. Ber. C 87.67, H 5.94.
Gef. » 87.59, » 6.03.

Die Eigenschaften der Salze stimmen mit den früheren Angaben von Pictet und Kay überein. Das Chlorhydrat krystallisiert aus seiner alkoholischen Lösung nach Zusatz von Äther in farblosen Nadeln, die bei 175° schmelzen. Das Pikrat bildet citronengelbe Prismen vom Schmp. 182—183°, das Chlorplatinat blaßrötliche Nadeln vom Schmp. 216°.

ω-Benzamino-acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5$.

Ist bereits von Robinson (l. c.), sowie von Gabriel[1]) beschrieben worden. Wie bereiteten es durch Schütteln von 3 g Aminoacetophenonchlorhydrat, in Wasser gelöst, mit 2.5 g Benzoylchlorid unter Zugabe von Natronlauge. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln, die bei 124° schmelzen.

0.1430 g Sbst.: 0.3958 g CO_2, 0.0706 g H_2O.
$C_{15}H_{13}NO_2$. Ber. C 75.31, H 5.44.
Gef. » 75.48, » 5.49.

---

[1]) Diese Berichte 43, 134 [1910].

Benzaminomethyl-phenyl-carbinol, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.NH.CO.C_6H_5$.

Die Bildung dieses Körpers durch Reduktion des ω-Isonitroso-acetophenons mit Natriumamalgam in salzsaurer Lösung und Schütteln des Produkts mit Benzoylchlorid wurde von Kolshorn[1]) beobachtet. Vorteilhafter dürfte zu seiner Darstellung die von uns angewandte Methode durch Reduktion des Benzamino-acetophenons mittels Natriumamalgam in neutraler Lösung sein (0.8 g Substanz, in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, 6—8 g dreiprozentiges Amalgam). Nach vollendeter Reaktion wird die Lösung eingedampft und der Rückstand in wenig heißem Wasser aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich kleine, weiße Krystalle ab, die bei 145° schmelzen. Ausbeute 0.5 g.

0.1144 g Sbst.: 0.3121 g CO_2, 0.0662 g H_2O.

$C_{15}H_{15}NO_2$. Ber. C 74.69, H 6.22.
Gef. » 74.40, » 6.43.

1-Phenyl-isochinolin.

Seine Gewinnung aus dem Benzaminomethyl-phenyl-carbinol geschieht unter ganz denselben Bedingungen wie die des Benzylisochinolins. Man bekommt farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 93° schmelzen. Sdp. 298° (i. D.) unter 729 mm. Ausbeute 60 % der Theorie.

0.1519 g Sbst.: 0.4886 g CO_2, 0.0741 g H_2O.

$C_{15}H_{11}N$. Ber. C 87.80, H 5.37.
Gef. » 87.73, » 5.42.

Das Chlorhydrat scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung durch Zusatz von Äther in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 235—236° aus. Das Pikrat krystallisiert aus heißem Alkohol in hellgelben, bei 164.5° schmelzenden Nadeln. Das Platinsalz ist schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in kochendem Alkohol und krystallisiert aus letzterem in rötlichen Nadeln, die bei 242° unter Zersetzung schmelzen.

ω-Acetamino-acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_2.NH.CO.CH_3$.

Wir stellten es her nach den Angaben von Gabriel[2]) durch kurzes Kochen von Amino-acetophenon-chlorhydrat mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat. Durch Destillation des Produktes unter vermindertem Drucke und Umkrystallisieren aus Benzol erhält man lange Nadeln vom Schmp. 86°.

0.1916 g Sbst.: 0.4760 g CO_2, 0.1094 g H_2O.

$C_{10}H_{11}NO_2$. Ber. C 67.80, H 6.21.
Gef. » 67.75, » 6.34.

---

[1]) Diese Berichte **37**, 2484 [1904]. [2]) Diese Berichte **43**, 1283 [1910].

Acetaminomethyl-phenyl-carbinol, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.NH.CO.CH_3$.

2 g Keton, in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, werden unter den angegebenen Bedingungen mit 18—20 g dreiprozentigem Natriumamalgam reduziert und die Lösung mit viel Wasser versetzt. Der sekundäre Alkohol scheidet sich in weißen Flocken ab, welche, aus Benzol umkrystallisiert, sich in farblosen, bei 104° schmelzenden Nadeln verwandeln. Ausbeute 0.8 g.

0.1525 g Sbst.: 0.3746 g CO_2, 0.1002 g H_2O.

$C_{10}H_{13}NO_2$. Ber. C 67.04, H 7.26.
Gef. » 66.99, » 7.30.

Der Körper ist in kaltem Wasser nicht, in heißem mäßig löslich. In Benzol und Chloroform löst er sich leicht und kann daraus durch Zusatz von Petroläther gefällt werden.

1-Methyl-isochinolin.

3 g Acetaminocarbinol werden in 25 ccm Xylol gelöst, mit 15 g Phosphorpentoxyd versetzt und die Lösung während einer Viertelstunde im Sieden erhalten. Die gebildete Base wird in der gewöhnlichen Weise abgeschieden und am besten durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Farbloses Öl vom Sdp. 243—245° (728 mm). Erstarrt nicht in einem Gemisch von Eis und Kochsalz.

0.2601 g Sbst.: 0.8025 g CO_2, 0.1497 g H_2O.

$C_{10}H_9N$. Ber. C 83.92, H 6.29.
Gef. » 84.15, » 6.39.

Das Chlorhydrat bildet aus Äther-Alkohol lange, farblose Nadeln, die an der Luft zerfließen. Ihr Schmelzpunkt liegt gegen 170°.

Das Sulfat krystallisiert aus demselben Lösungsmittel in farblosen Prismen vom Schmp. 245°.

Das Pikrat bildet feine Nadeln (aus heißem Alkohol), die bei 206—208° schmelzen.

Das Dichromat ist in Wasser sehr schwer löslich. Es stellt rote Prismen dar, die sich beim Erhitzen gegen 150° zersetzen.

Das Chlorpatinat erhielten wir durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in kleinen, rotgelben Prismen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0.3612 g lufttrockne Sbst.: 0.0188 g Gewichtsabnahme bei 110°.

$(C_{10}H_9N,HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Ber. H_2O 4.92. Gef. H_2O 5.20.

Das wasserfreie Salz schmilzt bei 201.5°.

Nach diesen Eigenschaften ist es höchst wahrscheinlich, daß die beiden Methylisochinoline, die in Beilsteins Handbuch getrennt angeführt sind (Methylisochinolin von Krauss, beim Glühen von Papaverolin mit Zinkstaub erhalten, und Methylisochinolin von Pomeranz

aus Acetophenon und Amino-acetal) sowohl unter sich als mit unserer Base identisch sind.

ω-Formamino-acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_2.NH.CHO$.

5 g ω-Aminoacetophenon-chlorhydrat werden in 20 g krystallisierbarer Ameisensäure gelöst und während 4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei Chlorwasserstoff fortwährend entweicht. Dann wird die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Äther extrahiert. Es bleibt dabei eine hellgelbe Masse (ca. 3 g) zurück, die der Hauptsache nach aus unverändertem Chlorhydrat besteht und zu einer neuen Operation verwendet werden kann. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterlassen durch Destillation ein bräunlichgelbes Öl, welches im Exsiccator vollständig zu Krystallen erstarrt. Dieselben werden aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert und bilden dann große, flache Prismen, die bei 70—71° schmelzen. Ausbeute 1.5 g.

0.1784 g Sbst.: 0.4327 g CO_2, 0.0925 g H_2O.

$C_9H_9NO_2$. Ber. C 66.26, H 5.52.
Gef. » 66.15, » 5.76.

In kaltem Wasser ist der Körper unlöslich, in heißem nur mäßig löslich. Von Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform wird er leicht aufgenommen.

Formaminomethyl-phenyl-carbinol, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.NH.CHO$.

1.5 g Formamino-acetophenon werden in 10 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 10—15 ccm Ameisensäure mit 15—20 g dreiprozentigem Natriumamalgam bei einer Temperatur von 60—70° reduziert. Alsdann wird die Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt, wobei sich ein rosagefärbtes Öl abscheidet, das sofort mit Äther ausgeschüttelt wird. Bei der Destillation hinterläßt die ätherische Lösung einen flüssigen Rückstand, der neben dem gebildeten Alkohol noch freie Ameisensäure enthält. Er wird über festem Kali in den Vakuumexsiccator gestellt, wobei er nach kurzer Zeit zu einer rötlichbraunen Krystallmasse erstarrt. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Wir haben sie vorläufig nicht weiter gereinigt und untersucht, sondern direkt mit Phosphorpentoxyd behandelt.

Isochinolin.

1 Teil des eben besprochenen Reduktionsprodukts wurde in ca. 8 Teilen Toluol gelöst und die Lösung mit 5 Teilen Phosphorpentoxyd in der üblichen Weise behandelt. Das vom Toluol befreite Reaktionsprodukt wurde in Wasser gelöst und mit Kalilauge im Überschuß versetzt. Das Isochinolin scheidet sich dabei als ein hellbraunes Öl ab, das mit Äther extrahiert und der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen wird. Bei 240° (730 mm) geht es als farbloses, stark lichtbrechendes Öl über und erstarrt in einer Kältemischung zu farblosen Krystallen, die bei 24—25° schmelzen.

0.1921 g Sbst.: 0.5891 g CO_2, 0.0952 g H_2O.

C_9H_7N. Ber. C 83.72, H 5.43.

Gef. » 83.64, » 5.51.

Die Ausbeute an Isochinolin war bei diesem einzigen Versuche zwar eine schwache (0.5 g aus 3 g Formamino-acetophenon), würde sich aber sicherlich durch ein besseres Studium der Reaktionen bedeutend erhöhen lassen.

Zur weiteren Identifizierung des Isochinolins wurden noch folgende Salze dargestellt:

Sulfat, farblose Prismen (aus Äther-Alkohol), Schmp. 205°.

Pikrat, hellgelbe, feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 221—222°.

Chlorplatinat, hellrotgelbe Nadeln (aus verdünnter Salzsäure), Schmp. 262° unter Zersetzung.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

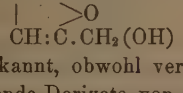
---

381. E. Erdmann: Über ω-Oxy-*symm.*-methyl-furfurol und seine Beziehungen zu Cellulose.

[Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angew. Chemie zu Halle a. S.]

(Eingegangen am 4. August 1910.)

Die als ω-Oxy-*symm.*-methyl-furfurol zu bezeichnende Verbindung



ist bis jetzt noch nicht bekannt, obwohl verschiedene, diesem Alkohol der Furan-Reihe nahestehende Derivate von Fenton und Gostling[1]) dargestellt worden sind. Diese englischen Forscher zeigten, daß durch

[1]) Journ. Chem. Soc. **79**, 361, 807 [1901].

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Cellulose oder auf einige Zuckerarten, namentlich Lävulose, ω-Brom-*symm.*-methylfurfurol entsteht, und sie schlossen hieraus auf die nahen Beziehungen der Cellulose zum Oxymethylfurfurol. Es ist mir nun im Verein mit meinem Schüler Dr. C. Schäfer gelungen, ein Oxymethyl-furfurol unter den Produkten der trocknen Destillation reiner Cellulose direkt in nicht unerheblicher Menge nachzuweisen (vergl. die folgende Abhandlung). Zur Identifizierung war es erforderlich, die Eigenschaften des reinen ω-Oxy-*symm.*-methylfurfurols kennen zu lernen. Diese Verbindung ist, wie aus ihrer Doppelnatur als Alkohol und Aldehyd, nämlich ihren Beziehungen zu Furfurol einerseits und Furfuralkohol andererseits, leicht verständlich ist, empfindlich gegen Reagenzien, namentlich gegen Oxydationsmittel und starke Alkalien; sie verändert sich auch unter dem Einfluß höherer Temperatur und neigt in unreinem Zustande selbst bei gewöhnlicher Temperatur zur Polymerisation. Wenn man indessen der leichten Zersetzlichkeit durch vorsichtige Behandlung und schnelles Arbeiten bei der Darstellung Rücksicht trägt, hat es keine erhebliche Schwierigkeit, die Substanz in reinem Zustande zu gewinnen und aufzubewahren.

Als Ausgangsmaterial diente mir das ω-Brom-*symm.*-methylfurfurol von Fenton und Gostling, welches als Rohprodukt, wie es aus Filtrierpapier gewonnen wird, direkt weiter verarbeitet werden kann. In diesem Bromid ist das Bromatom, wie Fenton und Gostling gefunden haben, äußerst beweglich. Durch Silbersalze wird es ohne weiteres unter Ausscheidung von Bromsilber heraus genommen. So entsteht aus dem Brommethyl-furfurol durch Einwirkung von essigsaurem Silber bei Abwesenheit von Wasser Acetoxymethyl-furfurol, durch Einwirkung von benzoesaurem Silber Benzoyloxymethyl-furfurol.

Läßt man Silbernitrat auf eine Lösung von Brommethyl-furfurol in Alkohol einwirken, so bildet sich, wie ich fand, Äthoxymethylfurfurol, ein Öl von fruchtartigem Geruch, welches sich im hohen Vakuum unzersetzt destillieren läßt.

Auch wäßrige Silbernitratlösung wirkt auf Brommethylfurfurol unter Bildung von Silberbromid ein, die hierbei frei werdende Salpetersäure ist jedoch der Gewinnung des entstandenen Oxymethylfurfurols hinderlich. Frisch gefälltes Silberoxyd eignet sich seiner oxydierenden Wirkung wegen ebenfalls nicht zur Überführung von Brommethyl-furfurol in den entsprechenden Alkohol; hingegen läßt sich diese Reaktion mit Hilfe einer wäßrigen Lösung von essigsaurem Silber verwirklichen.

Das durch Ausschütteln mit Äther extrahierte ω-Oxy-*symm.*-methylfurfurol, ein Aldehydo-furfuralkohol, geht bei vorsichtiger Destillation im hohen Vakuum bei etwa 70° unzersetzt als farblose Flüssigkeit

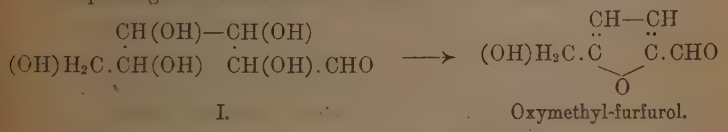
von feinem, an Tee oder Kamillen erinnerndem Geruch über. Das dünnflüssige Öl erstarrt bei starker Abkühlung zu einem Gewirr langer Krystallnadeln; es ist in Wasser ziemlich schwer löslich, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Charakteristisch ist die gelbe Farbreaktion, welche das Öl oder seine wäßrige Lösung mit einer Lösung von β-Naphthylamin (1 : 4) in Eisessig liefert, während Furfurol unter gleichen Bedingungen eine rote Farbreaktion zeigt[1]). Andere schöne Farbreaktionen liefert das Oxymethyl furfurol mit Phenolen bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure.

Zur Identifizierung des ω-Oxy-*symm.*-methyl-furfurols ist ferner sein Semioxamazon vom Schmp. 216° geeignet, welches zum Unterschied vom Furfurol-semioxamazon in heißem Wasser löslich ist und sich hieraus oder auch aus Methylalkohol umkrystallisieren läßt.

Beim Erhitzen unter Druck, namentlich in saurer Lösung, geht das ω-Oxy-*symm.*-methyl-furfurol in eine isomere Verbindung über, welche wahrscheinlich identisch ist mit der von Kiermayer[2]) aus Rohrzucker erhaltenen Substanz. Das Isomere besitzt höheren Siedepunkt, höheres spezifisches Gewicht und ist charakterisiert durch ein festes, aus Benzol oder Alkohol in gelben Nadeln krystallisierendes Phenylhydrazon vom Schmp. 137°. Sein Semioxamazon ist ebenso zusammengesetzt, wie das des ω-Oxy-*symm.*-methyl-furfurols, verhält sich auch hinsichtlich der Löslichkeit wie dieses; es besitzt aber keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen über 260° unter Bräunung.

Wenn die Annahme von Kiermayer über die Konstitution seines Aldehydes richtig ist, so liegt bei dieser Umwandlung des Oxymethyl-furfurols eine Wanderung der Hydroxylgruppe aus der Methylgruppe in den Kern vor.

Das Oxymethyl-furfurol entsteht, wie bereits erwähnt, auch bei der trocknen Destillation von Cellulose und zwar in der isomeren Form, welche ein unschmelzbares Semioxamazon liefert. Man darf annehmen, daß hierbei die Bildung von ω-Oxy-*symm.*-methyl-furfurol vorausgegangen ist. Unter Zugrundelegung eines Komplexes der Formel I in der Cellulose ist die Entstehung von Oxymethyl-furfurol bei Abspaltung von 3 Molekülen Wasser leicht verständlich:



I. Oxymethyl-furfurol.

[1]) Über diese (modifizierte Schiffsche) Furfurol-Reaktion siehe Journ. f. prakt. Chem. N. F. **56**, 155 [1897].

[2]) Chem.-Ztg. **19**, 1003 [1895].

Die nachgewiesene Entstehung aus reiner Cellulose läßt die Anwesenheit dieses Aldehyds in allen Röstprodukten erwarten, welche aus cellulosehaltigem Pflanzenmaterial gewonnen werden. Dementsprechend habe ich das Oxymethyl-furfurol in der Cichorie, der gerösteten Wurzel von Cichorium intubus, aufgefunden. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist Oxymethyl-furfurol auch im gerösteten Kaffee neben Furfuralkohol, den ich früher im Kaffeeöl nachgewiesen habe[1]), vorhanden. Hierfür spricht die schwache Gelbfärbung, welche man mit β-Naphthylamin-Reagens schon mit gewöhnlichem Kaffeedekokt erhält. Stärkere gelbe Farbreaktion liefert der ätherische Extrakt des Kaffedekoktes nach Verjagung des Äthers auf dem Wasserbade.

Da unter den Destillationsprodukten der Cellulose auch reichliche Mengen von Furfurol und andererseits von Formaldehyd auftreten (siehe die folgende Abhandlung), so lag die Vermutung nahe, daß sich Oxymethyl-furfurol beim Erhitzen auch in Furfurol und Formaldehyd spalten könne. Der Versuch hat diese Vermutung nicht in vollem Umfange bestätigt. Als 1 g ω-Oxy-*symm.*-methyl-furfurol in ein Gläschen gegeben und dieses in ein 160° heißes Ölbad getaucht wurde, trat Zersetzung ein unter Bildung von Furfurol; freier Formaldehyd entweicht aber dabei nicht. Wahrscheinlich wird er sofort beim Entstehen anderweitig gebunden.

Experimentelles.

Darstellung von ω-Oxy-*symm.*-methyl-furfurol.

Je 30 g in Schnitzel zerschnittenes Filtrierpapier werden in eine mit Patentverschluß versehene Literflasche von starkem Glase gegeben und mit 750 ccm Chloroform übergossen, welches bei 0° mit Bromwasserstoffsäure gesättigt worden ist.

Fünf derartig beschickte und verschlossene Flaschen werden in einem großen Wasserbade eine Stunde lang auf 60—65° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die gelbbraun gefärbte Flüssigkeit aus sämtlichen Flaschen in eine Schale gegossen und die in den Flaschen zurückbleibenden, schwarz gewordenen Filtrierpapierreste mit Chloroform nachgewaschen. Die Flüssigkeit wird in der Schale mit Kaliumcarbonat neutralisiert und vom ausgeschiedenen Bromkalium durch ein Nutschfilter filtriert. Unverzüglich wird nun das Chloroform mit Hilfe einer Vakuumpumpe vollständig abdestilliert und zwar aus einem Wasserbade, dessen Temperatur nicht über 55—60° beträgt. Der ölförmige Destillationsrückstand (40 g) wird in 400 ccm 50-proz. Alkohol gelöst und in eine 80° heiße Lösung von Silberacetat eingegossen.

---

[1]) Diese Berichte **35**, 1851 [1902].

Letztere ist hergestellt durch Fällen einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 40 g Silbernitrat mit Natriumacetat und Lösen des abgenutschten und ausgewaschenen Niederschlages in 2.8 l Wasser. Die Mischung wird in einer Flasche eine halbe Stunde lang geschüttelt, die Lösung ist dann bromfrei. Vom ausgeschiedenen Bromsilber wird am anderen Tage abfiltriert, die Lösung mit fester Soda neutralisiert, vom Silberoxyd abfiltriert und 5-mal mit je 1 l Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird mit Sodalösung und einmal mit Wasser gewaschen, sodann der Äther abdestilliert, ohne die Lösung dabei höher als 60° zu erhitzen.

Der Rückstand, ein dünnflüssiges, gelbes Öl, wird aus einer kleinen Destillationskugel mit eingeschmolzenem Thermometer im hohen Vakuum destilliert. Dabei ist zum Erhitzen ein kochendes Wasserbad zu benutzen. Bei 66—72° und 0.001 mm Druck geht das Oxymethyl-furfurol als farblose Flüssigkeit über. Die beschriebenen Operationen müssen zur Vermeidung von Polymerisation möglichst schnell hinter einander ausgeführt werden. Die Ausbeute beträgt 5 ½ g der reinen Substanz aus 150 g Filtrierpapier.

Unter gewissen Umständen, die noch genauerer Feststellung bedürfen, hauptsächlich aber dann, wenn zu lange und zu stark in der Druckflasche erhitzt wurde, erhält man nur wenig oder gar kein ω-Oxy-*symm.*-methyl-furfurol, sondern an seiner Stelle eine isomere Verbindung, welche im Vakuum nicht aus dem Wasserbade abdestilliert, sondern erst bei etwa 110° übergeht. Die Analysen A (Substanz vom Sdp. 72°) und B (Substanz vom Sdp. 110°) zeigen, daß die Zusammensetzung beider Flüssigkeiten die gleiche ist.

A. 0.2190 g Sbst.: 0.4620 g CO_2, 0.1045 g H_2O. — 0.2380 g Sbst.: 0.4944 g CO_2, 0.1116 g H_2O.

$C_6H_6O_3$. Ber. C 57.1, H 4.8.
Gef. » 57.5, 56.7, » 5.3, 5.2.

B. 0.3389 g Sbst.: 0.7029 g CO_2, 0.1617 g H_2O.

$C_6H_6O_3$. Ber. C 57.1, H 4.8.
Gef. » 56.6, » 5.3.

Eigenschaften.

Das ω-Oxy-*symm.*-methyl-furfurol ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Öl, erstarrt aber bei Abkühlung mit flüssiger Luft zu langen, feinen, weißen Krystallnadeln. Es besitzt einen blumigen, an Kamillen erinnernden Geruch. An der Luft färbt es sich bald dunkel, im zugeschmolzenen Glasrohr hält es sich lange Zeit ziemlich unverändert, obwohl auch bei völligem Ausschluß der Luft allmählich

Gelbfärbung eintritt. Das spezifische Gewicht wurde im Pyknometer zu $d_4^{23} = 1.1022$ bestimmt[1]). Ältere Präparate ergaben ein etwas höheres spezifisches Gewicht von 1.111—1.114 bei 23°. Der Siedepunkt wurde unter 0.002 mm Druck bei 72° gefunden.

Das Öl ist in Wasser löslich, aber nicht so leicht wie Furfuralkohol. Mit der 25-fachen Menge Wasser von Zimmertemperatur erhält man eine klare, scharf brennend schmeckende Lösung. Sie gibt mit β-Naphthylamin-Reagens (1 Teil β-Naphthylamin in 4 Teilen Eisessig) auf Filtrierpapier aufgegossen eine rein gelbe Reaktion, die aber bei Gegenwart auch nur minimaler Spuren von Furfurol nach kurzer Zeit rötlich wird. Bei Destillation des Oxymethyl-furfurols mit Wasserdampf liefert das Destillat auch jene gelbe Farbreaktion, woraus die Flüchtigkeit dieses Aldehyds mit Wasserdämpfen hervorgeht. Sehr schöne Farbreaktionen liefert das Oxymethyl-furfurol mit Phenolen auf Zusatz konzentrierter Schwefelsäure. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Aldehyds etwas Thymol hinzu und dann einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so tritt intensive gelbrote Färbung ein, welche auf Zusatz von mehr Alkohol violett wird. Ganz ähnlich ist das Verhalten gegen Resorcin. Am schönsten ist die Reaktion mit Brenzcatechin. Löst man letztere Substanz in Alkohol, vermischt mit einem Tröpfchen Oxymethyl-furfurol und setzt dann tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure zu, so tritt prächtig rote, beim Verdünnen mit Alkohol blau werdende Färbung auf.

Furfurol gibt bei gleicher Behandlung auch Färbungen, doch sind sie viel unbestimmter und zersetzlicher.

Das Oxymethyl-furfurol liefert die bekannten Aldehydreaktionen: Ammoniakalische Silberlösung wird bei gelindem Erwärmen reduziert, fuchsinschweflige Säure wird von einem Tröpfchen des Öles stark gerötet. Mit einer Lösung von Phenylhydrazin versetzt, gibt die wäßrige Lösung des ω-Oxy-*symm.*-methyl-furfurols sofort eine gelbe, ölige Ausscheidung, welche beim Abkühlen halbfest wird, in Alkohol leicht löslich ist, sich aber aus der alkoholischen Lösung flüssig wieder abscheidet.

Fest hingegen ist die leicht erhältliche Verbindung mit Semioxamazid, $H_2N.CO.CO.NH.NH_2$.

Semioxamazon des Oxymethyl-furfurols.

1 g Oxymethyl-furfurol wird in Wasser gelöst und mit einer heißen Lösung von 0.75 g Semioxamazid in 50 ccm heißem Wasser versetzt. Nach

---

[1]) Das höher siedende Isomere des Oxymethylfurfurols, dessen Reinheit aber noch nicht völlig feststeht, zeigte das spezifische Gewicht $d_4^{23} = 1.2416$.

kurzer Zeit erfolgt die Abscheidung des Semioxamazons. Das krystallinische Rohprodukt gibt einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt, als sich berechnet. Nach wiederholtem Umkrystallisieren, teils aus Wasser, teils aus Methylalkohol, wird die Substanz in kleinen, weißen Nädelchen vom Schmp. 216° und der theoretisch erforderten Zusammensetzung erhalten.

I. 0.1546 g Sbst.: 0.2602 g CO_2, 0.0623 g H_2O. — II.[1]) 0.1710 g Sbst.: 0.2868 g CO_2, 0.0707 g H_2O.

$C_8H_9O_4N_3$ (Mol.-Gew. 210). Ber. C 45.5, H 4.3.
Gef. » 45.9, 45.7, » 4.5, 4.6.

Destilliert man das Semioxamazon mit verdünnter Schwefelsäure, so wird Oxymethyl-furfurol teilweise abgespalten und kann im Destillat durch das β-Naphthylamin-Reagens nachgewiesen werden. Bei dieser Destillation entsteht aber auch etwas Furfurol, so daß namentlich die zuerst übergehenden Dämpfe einen mit essigsaurer β-Naphthylaminlösung getränkten Papierstreifen anfangs zwar gelb, bald aber rot färben.

Umwandlung des Oxymethyl-furfurols durch Erhitzen unter Druck.

1½ g reines Oxymethyl-furfurol wurden mit einer Lösung von 0.033 g Oxalsäure in 10 ccm Wasser in einem Röhrchen eingeschmolzen und dieses 3 Stunden lang in einem mit Wasser beschickten Autoklaven auf 3 Atmosphären, d. h. auf 134°, erhitzt[2]).

Nach Erkalten und Öffnen des Rohres zeigte sich, daß die Lösung sich rotbraun gefärbt und braune, huminartige Substanzen ausgeschieden hatte.

Die Lösung wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisiert, filtriert, das Filtrat durch Fällen mit Bleiessig gereinigt und dann ausgeäthert.

Das auf diese Weise wiedergewonnene Öl gibt mit essigsaurem β-Naphthylamin, sowie mit Brenzcatechin und Schwefelsäure noch die nämlichen Farbreaktionen wie das nicht erhitzte. Es zeigt aber schwächeren Geruch und einen wesentlichen Unterschied im Verhalten gegen Phenylhydrazin. Das Phenylhydrazon fällt als dickes, gelbes Öl aus, welches, mit kaltem Benzol behandelt, fest wird und sich aus Benzol oder Alkohol umkrystallisieren läßt. Dies Phenylhydrazon schmilzt bei 137° und erscheint unter dem Mikroskop als einheitliche gelbe Nadeln.

---

[1]) Analyse von C. Schäfer, welcher dieses Kondensationsprodukt zuerst dargestellt hat.

[2]) Vergl. Düll, Chem.-Ztg. 19, 166, 216 [1895]; Kiermayer, daselbst 19, 1003 [1895].

Das nämliche Phenylhydrazon liefert die oben erwähnte, bei 110° im Vakuum siedende Substanz, welche aus einem zu hoch erhitzten Brommethyl-furfurol entsteht.

Bei der experimentellen Ausführung dieser Arbeit hatte ich mich der geschickten Hilfeleistung meines Assistenten Dr. B. Schöner zu erfreuen.

---

382. E. Erdmann und C. Schaefer: Trockne Destillation von Cellulose.

[Mitteilung a. d. Universitätslaboratorium für angew. Chemie zu Halle a. S.]

(Eingegangen am 4. August 1910.)

Die Produkte der trocknen Destillation reiner Cellulose sind unseres Wissens bisher keiner eingehenden wissenschaftlichen Untersuchung unterzogen worden.

Ein näheres Studium dieser flüchtigen Produkte erschien uns namentlich auch im Hinblick auf die noch unbekannte Konstitution der Cellulose von Interesse, und wir berichten nachfolgend über die bislang gewonnenen Resultate [1]).

Als Ausgangsmaterial diente für unsere Versuche Filtrierpapier, welches in Mengen von je 1 kg in einer kupfernen Retorte erhitzt wurde. Daß bei diesem Schwelprozeß gasförmige Produkte, Schwelwasser und Teer entstehen, ist auf Veranlassung von Krey in Webau bereits von Ed. Graefe festgestellt worden [2]).

Bei der Wahl des Ausgangsmaterials ist zu beachten, daß das gewöhnliche Filtrierpapier des Handels gewisse Verunreinigungen enthält, die aber nur Bruchteile eines Prozentes betragen. Hierzu gehört einmal ein gewisser Fettgehalt. Er betrug bei der verwendeten Papiersorte, sogen. schwedischem Filtrierpapier, 0.35 %, wie durch Extraktion mit Äther im Soxhlet-Extraktionsapparat ermittelt wurde. Aus diesem Fettgehalte erklärt es sich, daß durch trockne Destillation solchen Filtrierpapiers bei verstärkter Hitze ein wenig eines Gemenges höherer Fettsäuren übergeht, aus welchem Palmitinsäure isoliert wurde.

Eine weitere Verunreinigung des gewöhnlichen Filtrierpapiers bildet eine stärkeartige, Jod-Jodkalium blaufärbende Substanz [3]). Es

---

[1]) Ausführlicher sind diese niedergelegt in der Dissertation von C. Schaefer, Halle a. S. 1909.

[2]) Kleins Handb. f. d. deutsch. Braunkohlenbergbau, Halle a. S. 1907, S. 27, sowie Zeitschrift »Braunkohle« 6, 222 [1907].

[3]) Matthes und Streitberger, diese Berichte 40, 4197 [1907].

ist schwierig und umständlich, diese Verunreinigung durch Behandlung mit Säuren und Auswaschen völlig zu entfernen. Wenn wir daher auch die meisten Versuche mit einem nicht völlig stärkemehlfreien Material ausführten, so haben wir doch die Ergebnisse sämtlich kontrolliert unter Verwendung eines besonders gereinigten, von Schleicher & Schüll in Düren bezogenen Papiers, welches keine Blaufärbung mit Jod-Jodkalium gab.

Die Ausführung der trocknen Destillation gestaltete sich so, daß die kugelförmige, 7 l fassende Kupferretorte jedesmal mit 1 kg des in feine Schnitzel zerrissenen Filtrierpapiers gefüllt, dann mit den Kondensationsapparaten verbunden und so lange über Gasfeuer erhitzt wurde, als noch flüchtige Produkte übergingen. Jede Destillation dauerte etwa 2 Stunden.

In jeder Versuchsserie wurden neun derartige Destillationen hinter einander ausgeführt und die Destillate vereinigt.

Die Dämpfe und Gase passierten zunächst einen Glaskühler, dann eine mit Wasser gut gekühlte Vorlage, in welcher Schwelwasser und Teer aufgefangen wurden. Die Schwelgase strichen weiter durch eine leere Flasche und sodann durch zwei Vorlagen, welche mit flüssiger Luft gekühlt wurden.

Als der Schwelprozeß einer solchen Destillation eine Stunde lang in Gang war, wurde eine Probe der aus der letzten Vorlage entweichenden Gase aufgefangen und analysiert. Die Probe hatte folgende Zusammensetzung:

	Vol.-Proz.
Kohlendioxyd	0.2
schwere Kohlenwasserstoffe	0.5
Sauerstoff	0.9
Kohlenoxyd	65.5
Methan	19.0
Wasserstoff	11.5
Stickstoff	2.4
	100.0

Nach Beendigung der Destillation wurde zunächst das Kondensat in den mit flüssiger Luft gekühlten Vorlagen untersucht. Die nach Entfernung des Kühlmittels aus diesen Vorlagen entweichenden Gase enthielten Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffe. Unter letzteren auch ungesättigte, wie durch die Entfärbung von Brom und Bildung ölförmiger Bromadditionsprodukte nachgewiesen wurde.

Nach beendeter Gasentwicklung hinterblieb in diesen Vorlagen eine gelbliche, stechend riechende Flüssigkeit (ca. 8 g aus 1 kg Filtrierpapier). In dieser Flüssigkeit wurde durch fraktionierte Destilla-

tion und Darstellung von Dibenzal-aceton (Schmelzpunkt gefunden : 110°) nach Vorländer und Hobohm[1]) Aceton nachgewiesen.

Schwelwasser und Teer, welche sich in der ersten Vorlage kondensiert hatten, wurden im Scheidetrichter getrennt. Bei 2 Serien von je 9 Destillationen, von denen Nr. II mit stärkefreiem Filtrierpapier ausgeführt wurde, wurden erhalten:

Aus 9 kg Filtrierpapier

	Schwelwasser	Teer	
		g	% des Filtrierpapiers
I.	3810	425	4.72
II.	3750	450	5.00

Der Teer stellt ein braunes, ziemlich dünnflüssiges Öl dar, welches für diese Untersuchung außer Betracht blieb. Unsere Untersuchung hat sich auf die löslichen Substanzen beschränkt, welche das Schwelwasser in reichlicher Menge enthält. Auch haben wir aus der zweifellos großen Anzahl dieser wasserlöslichen Verbindungen erst einige wenige und zwar solche nicht saurer Natur in reinem Zustande isoliert.

Das Schwelwasser aus Filtrierpapier bildet eine rotbraune Flüssigkeit von stechendem Geruch, reagiert stark sauer, reduziert neutrale wie ammoniakalische Silberlösung und gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. Wird es mit Soda nahezu neutralisiert, so scheidet es bei längerem Stehen einen braunen Niederschlag aus. Diese braune amorphe Substanz weist in ihren Eigenschaften wie in ihrer Zusammensetzung (60.5 % Kohlenstoff, 5.8 % Wasserstoff) eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den Huminsäuren auf, welche bei der Zersetzung abgestorbener Pflanzenteile entstehen und daher im Torf und in der Braunkohle enthalten sind.

Die weitere Verarbeitung des Schwelwassers erfolgte in der Weise, daß es mit festem kohlensaurem Natrium fast neutralisiert wurde, wozu pro Liter 56 g wasserfreier Soda erforderlich waren, und dann mit Äther ausgeschüttelt. Das aus dem Ätherextrakt gewonnene Öl — jedesmal 406 g aus dem 9 kg Filtrierpapier entsprechenden Schwelwasser — wurde im hohen Vakuum mit Hilfe einer kleinen Kolonne fraktioniert. Die Vorlage wurde für die niedriger übergehenden Fraktionen mit flüssiger Luft gekühlt. Das Ergebnis der ersten Destillation ist in nachstehender Tabelle verzeichnet. Der Druck war niedriger als 0.002 mm, die Steighöhe der Dämpfe betrug 600—640 mm.

---

[1]) Diese Berichte **29**, 1840 [1896].

Fraktion Nr.	Siedetemperatur	g	%	Eigenschaften
I.	10— 56°	79	19.4	schwach gelblich gefärbte Öle von stechendem empyreumatischem Geruch
II.	56— 76°	98	24.1	
III.	76—110°	64	15.8	rötlichgelbes dickflüssiges Öl, beim Stehen weiße Krystalle ausscheidend
IV.	110—230°	65	16.0	dickflüssiger, rotbrauner Sirup
V.	Rückstand	100	24.6	nicht unzersetzt destillierbar, asphaltartig erstarrend

Die einzelnen Fraktionen wurden für sich weiter fraktioniert, dann chemisch behandelt.

So ist es uns gelungen, im Schwelwasser des Filtrierpapiers die folgenden wohldefinierten Substanzen sicher nachzuweisen.

1. Formaldehyd.

Der Formaldehyd, welcher sich schon durch den Geruch des Schwelwassers zu erkennen gibt, läßt sich in Form seines Phenylhydrazons ohne Schwierigkeit isolieren, wenn man das rohe Schwelwasser zur Hälfte abdestilliert, das Destillat von öligen Beimengungen durch Extraktion mit Äther befreit und dann eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin zusetzt. Es fällt Sesqui-methylen-phenylhydrazin, $(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3$, aus, welches aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 183—184° erhalten wird.

0.1971 g Sbst.: 0.5133 g CO_2, 0.1203 g H_2O. — 0.1966 g Sbst.: 37.4 ccm N (16.5°, 736.5 mm).

$C_{15}H_{16}N_4$. Ber. C 71.35, H 6.39, N 22.26.
Gef. » 71.03, » 6.83, » 21.41.

Aus $^1/_4$ l Schwelwasser wurden ca. 3 g rohes Phenylhydrazon gewonnen.

Hiermit ist nachgewiesen, daß Formaldehyd bei der trocknen Destillation reiner Cellulose entsteht[1]).

2. Furfurol.

Wird die bei Destillation im Vakuum erhaltene Fraktion I unter gewöhnlichem Druck weiter fraktioniert, so besteht die zwischen 158—163° übergehende Portion größtenteils aus Furfurol. Es wurde

[1]) Über Anwesenheit von Formaldehyd im Holzrauch vergl. Pasqualis, Chem. Zentralbl. 1897, II, 1012.

daraus nach E. Fischer[1]) das Phenylhydrazon dargestellt und nach wiederholtem Umkrystallisieren in farblosen Blättchen vom Schmp. 97—98° erhalten.

Auch Fraktion II enthält wesentliche Mengen von Furfurol. Es wurde hieraus nach nochmaliger Destillation dieser Fraktion im Vakuum in Form seines Semioxamazons isoliert[2]), das sich durch Schwerlöslichkeit in siedendem Wasser, Alkohol und Äther auszeichnet. Das in gelblich-weißen, wolligen Nädelchen sublimierende, bei 264° unter Zersetzung schmelzende Semioxamazon wurde bei 110° getrocknet und analysiert.

0.1874 g Sbst.: 0.3178 g CO_2, 0.00693 g H_2O. — 0.2273 g Sbst.: 44.8 ccm N (18.5°, 764 mm).

$C_7H_7O_3N_3$. Ber. C 46.37, H 3.89, N 23.24.
Gef. » 46.25, » 4.14, » 22.82.

Aus dem Semioxamazon wurde durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure wieder Furfurol abgespalten. Im Destillat läßt sich durch den Geruch und durch die purpurrote β-Naphthylamin-Reaktion[3]) Furfurol mit Leichtigkeit nachweisen.

Furfurol ist eines derjenigen Produkte, welche beim Verschwelen von Filtrierpapier in erheblicher Menge entstehen. Als Produkt der trocknen Destillation des Holzes ist es bereits lange bekannt; es wurde ferner von Vignon[4]) als Spaltungsprodukt von Cellulose bei Behandlung mit Salzsäure erhalten.

3. Maltol.

Die weißen Krystalle, welche Fraktion III ausscheidet, geben in noch intensiverer Weise als das Öl selbst eine dunkelviolette Färbung mit wäßriger Eisenchloridlösung, täuschend ähnlich der Salicylsäure-Reaktion. Um diese merkwürdige Substanz so vollständig als möglich aus dem Öl abzuscheiden, wurde die Fraktion 5 Tage lang in einer Kältemischung belassen, dann von den Krystallen dekantiert, letztere isoliert und mit wenig Äther gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde die Substanz in großen farblosen Nadeln vom Schmp. 160.5° gewonnen, welche sich sublimieren ließen. Die Analyse ergab die Formel $C_6H_6O_3$.

0.1868 g Sbst.: 0.3922 g CO_2, 0.0804 g H_2O. — 0.1894 g Sbst.: 0.3974 g CO_2, 0.0820 g H_2O.

---

[1]) Diese Berichte **17**, 574 [1884].

[2]) W. Kerp und K. Unger, diese Berichte **30**, 590 [1897].

[3]) Die modifizierte Schiffsche Reaktion nach E. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. N. F. **56**, 155 [1897].

[4]) Compt. rend. **126**, 1355 [1898].

$C_6H_6O_3$. Ber. C 57.14, H 4.79.
Gef. » 57.26, 57.22, » 4.81, 4.84.

Der Körper löst sich leicht in heißem Wasser, in Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol, etwas leichter in kaltem Alkohol und Äther, er ist unlöslich in Petroläther. Er hat schwach saure Eigenschaften wie ein Phenol, da er durch Ätzkali leicht gelöst und durch Kohlendioxyd aus der alkalischen Lösung wieder ausgefällt wird. Mit Jod nnd Natronlauge versetzt, liefert die Substanz Jodoform. Sie reduziert ammoniakalische Silberlösung, zeigt aber sonst keine für Aldehyde charakteristische Reaktion. Mit Semioxamazid verbindet sie sich nicht.

Die Formel $C_6H_6O_3$ und die beschriebenen Eigenschaften treffen zu für das zuerst von Brand[1]) im gerösteten Malz aufgefundene Maltol, welches von Kiliani und Bazlen[2]) und zuletzt von Peratoner und Tamburello[3]) näher untersucht worden ist.

Zur sicheren Identifizierung wurde die Benzoylverbindung des Körpers $C_6H_6O_3$ nach der Methode von Baumann-Schotten dargestellt und aus Alkohol in derben, farblosen Krystallen vom Schmp. 115° erhalten. Dies stimmt mit dem Schmelzpunkt des Benzoyl-maltols überein.

Ferner haben wir das Calciumsalz unserer Substanz hergestellt und es in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem für Maltol charakteristischen Calcium-maltol identisch gefunden.

Es bildet, aus Wasser umkrystallisiert, seidenglänzende Nadeln, welche lufttrocken analysiert wurden.

0.1848 g Sbst.: 0.2564 g CO_2, 0.0821 g H_2O, 0.0278 g CaO.
$Ca(C_6H_5O_3)_2 + 5H_2O$. Ber. C 37.88, H 5.30, Ca 10.52.
Gef. » 37.84, » 4.97, » 10.75.

Das Maltol, über dessen Bildung bei der trocknen Destillation der Cellulose somit kein Zweifel sein kann, läßt sich aus der Fraktion III vollständiger abscheiden, wenn zunächst alle Aldehyde durch Behandlung mit Semioxamazid entfernt werden. Das nicht in Reaktion getretene, durch Ätherextraktion zurückgewonnene Öl wird nochmals im hohen Vakuum destilliert und scheidet dann beim Abkühlen das gelöste Maltol vollständig in Krystallen ab. Indessen wurden aus dem Schwelwasser von 9 kg Filtrierpapier nicht mehr als 2 8 g Maltol isoliert. Weitere Mengen können noch im Teer vorhanden sein.

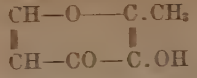
---

[1]) Diese Berichte **27**, 806 [1894]. Feuerstein fand die Substanz in den Nadeln der Weißtanne, diese Berichte **34**, 1804 [1901].

[2]) Diese Berichte **27**, 3115 [1894].

[3]) Chem. Zentralbl. **1905**, II, 680.

Maltol, welchem nach Peratoner und Tamburello die Konstitution



zukommt, bildet sich, wie ein besonderer Versuch uns gezeigt hat, auch bei der trocknen Destillation von Stärke. 1 g Kartoffelstärke gab beim Schwelen ein Destillat, welches die charakteristische violette Farbreaktion mit Eisenchlorid zeigte. Aus dem Ätherauszuge des Schwelwassers konnte dann Maltol vom Schmp. 160.5° isoliert werden.

4. Oxymethyl-furfurol.

Fraktion III enthält sehr erhebliche Mengen eines Aldehyds, der in Form seines Semioxamazons isoliert werden kann. Das erforderliche Semioxamazid stellten wir aus Oxamäthan und alkoholischer Hydrazinlösung nach der Vorschrift von Kerp und Unger[1]) her.

Das fertige Reagens ließen wir in wäßriger Lösung einwirken. Es wurden z. B. 43 g der Fraktion III mit einer Lösung von 35 g Semioxamazid in 250 ccm heißem Wasser geschüttelt und einen halben Tag stehen gelassen. Der gelbe, flockige Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen[2]). Die Ausbeute betrug 11 g. Das so gewonnene Rohprodukt enthielt nur wenig von dem Semioxamazon des Furfurols. Der Hauptmenge nach war es in heißem Wasser leicht löslich und ließ sich dadurch leicht von dem fast unlöslichen Furfurolderivat trennen und durch wiederholtes Umkrystallisieren reinigen.

Die Substanz wurde so als gelbliches, mikrokrystallinisches Pulver erhalten, leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol und Äther. Sie zersetzt sich im Schmelzröhrchen gegen 260°, ohne zu schmelzen. Zur Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung wurde sie bei 105° getrocknet.

0.1882 g Subst.: 0.3032 g CO_2, 0.0753 g H_2O. — 0.1740 g Subst.: 0.2892 g CO_2, 0.0700 g H_2O. — 0.2267 g Subst.: 40.3 ccm N (16.5°, 751 mm).

$C_6H_8O_4N_2$. Ber. C 45.46, H 4.29, N 19.94.
Gef. » 45.14, 45.33, » 4.60, 4.50, » 20.41.

Die Formel $C_6H_8O_4N_2$, welche sich aus den analytischen Daten berechnet, setzt einen Aldehyd $C_6H_8O_3$ voraus.

---

[1]) Diese Berichte **30**, 585 [1897].

[2]) Das Filtrat enthält außer indifferentem, durch Äther zu extrahierendem Öl noch ein in kaltem Wasser leicht lösliches Semioxamazon, welches nach dem Eindampfen der Mutterlauge aus Alkohol krystallisiert werden kann. Es scheint nach den analytischen Zahlen einem Aldehyde $C_3H_6O_2$ (Oxy-propionaldehyd?) zu entsprechen.

Nach den Arbeiten von Fenton und Gostling[1]) war es nicht unwahrscheinlich, daß bei der trocknen Destillation von Cellulose sich ein Oxymethyl-furfurol bildet. Wir haben daher das erhaltene Semioxamazon mit dem aus ω-Oxy-*symm.*-methyl-furfurol und seinem höher siedenden Isomeren erhältlichen (siehe die voranstehende Abhandlung) verglichen und mit letzterem völlige Übereinstimmung gefunden[2]). Beim Destillieren mit stark verdünnter Schwefelsäure spaltet das Semioxamazon den Aldehyd ab, und man erhält im Destillat intensiv gelbe Farbreaktion mit essigsaurer β-Naphthylaminlösung.

5. γ-Valerolacton.

Fraktion III läßt sich, nach Entfernung des Aldehyds durch Semioxamazid und Entfernung des Maltols durch Abkühlung, unter Atmosphärendruck unzersetzt fraktionieren. Die Hauptmenge geht hierbei zwischen 205—225° über. Schüttelt man dieses Öl mit der 15-fachen Menge Wasser, so geht der dritte bis vierte Teil in Lösung. Aus der durch Filtrieren geklärten Lösung läßt sich mit kohlensaurem Kalium ein Lacton aussalzen. Es ist ein farbloses Öl von schwachem Geruch, dem Sdp. 104° bei 5 mm Druck und der Zusammensetzung $C_5H_8O_2$.

0.1859 g Sbst.: 0.4068 g CO_2, 0.1283 g H_2O.

$C_5H_8O_2$. Ber. C 59.96, H 8.06.
Gef. » 59.68, » 7.72.

Eigenschaften und Zusammensetzung ließen darauf schließen, daß γ-Valerolacton vorlag[3]). Zur weiteren Identifizierung haben wir das Öl mit Barytwasser verseift, das Bariumsalz und das Silbersalz der Oxysäure dargestellt und analysiert.

a) Bariumsalz: 0.3551 g Sbst.: 0.2201 g $BaSO_4$.

$(C_5H_9O_3)_2Ba$. Ber. Ba 36.99. Gef. Ba 36.48.

b) Silbersalz: 0.2247 g Sbst.: 0.2180 g CO_2, 0.0841 g H_2O, 0.1089 g Ag.

$C_5H_9O_3Ag$. Ber. C 26.67, H 4.03, Ag 47.97.
Gef. » 26.46, » 4.19, » 48.46.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **79**, 361, 807 [1901].

[2]) Anfangs haben wir geglaubt, daß es sich um das Semioxamazon des ω-Oxy-*symm.*-methylfurfurol handle (cf. Dissertation von C. Schaefer, S. 26). Seitdem ich aber die Eigenschaften dieses Aldehyds und seine leichte Umwandlung in ein höher siedendes Isomeres näher kennen gelernt habe, kann wohl — namentlich mit Rücksicht auf den mangelnden Schmelzpunkt des vorliegenden Semioxamazons — nicht bezweifelt werden, daß es das Derivat dieses höher siedenden isomeren Oxymethylfurfurols ist. E. Erdmann.

[3]) Messerschmidt, Ann. d. Chem. **208**, 96 [1881].

Durch Oxydation des Lactons mit verdünnter Salpetersäure wurde Bernsteinsäure in Krystallen vom Schmp. 184.5° erhalten.

Grodzki[1]) fand γ-Valerolacton im Holzessig; durch die vorstehende Untersuchung ist Bildung dieses Anhydrids bei trockner Destillation der Cellulose erwiesen.

---

383. O. Kühling: Über Kondensationsprodukte des Alloxans.

(Eingegangen am 6. August 1910.)

Vor einiger Zeit habe ich über die Kondensation von Acetophenon mit Alloxan und über Umsetzungsprodukte der hierbei entstehenden Phenacyl-dialursäure, $\begin{array}{c} C_6H_5.CO.CH_2.C(OH).CO.NH \\ CO—NH—CO \end{array}$, berichtet[2]). Diese Verbindung ist für sich und gegen saure Einflüsse recht beständig, bildet auch aus alkoholischen Lösungen darstellbare beständige Salze, aus denen sie unverändert wieder gewonnen werden kann, wird indes von wäßrigen Alkalien ziemlich leicht verändert. Beim längeren Erwärmen mit Sodalösung, durch Ätzalkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur, erfolgt weitgehende Zersetzung; bei vorsichtiger Behandlung mit Natriumcarbonat gelingt es indes, ein wohlcharakterisiertes, durch Aufspaltung des Dialursäure-Restes entstehendes Zwischenprodukt, Phenacyl-tartronursäure, $C_6H_5.CO.CH_2.C(OH)(COOH).CO.NH.CO.NH_2$, zu erhalten, das mit Leichtigkeit Kohlendioxyd abspaltet und in Phenacyl-isohydantoinsäure, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(OH).CO.NH.CO.NH_2$, übergeht. Gegen die üblichen Ketonreagenzien verhält sich Phenacyldialursäure indifferent; bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht ein wohl definiertes Acetylderivat.

Ganz ähnliche Resultate wurden erhalten, als Alloxan mit im Benzolkern substituierten Acetophenon-Derivaten kondensiert wurde[3]). Auch die aus in ω-Stellung alkylierten Acetophenonen und Alloxan entstehenden Homologen der Phenacyldialursäure[4]) lassen zwar graduelle, aber nicht prinzipielle Unterschiede von der Stammform erkennen. Gemeinsames Merkmal aller so erhaltenen Verbindungen ist die Bildung von Umsetzungsprodukten bei der gemäßigten

---

[1]) Diese Berichte **17**, 1369 [1884].

[2]) Diese Berichte **38**, 3003 [1905]; **41**, 1658 [1908].

[3]) O. Kühling und B. Schneider, diese Berichte **42**, 1285 [1909].

[4]) L. Link, Inaug.-Diss., Berlin 1910.

Einwirkung kohlensaurer Alkalien, in welchen die Bindung zwischen dem Acetophenon- und dem Dialursäurerest erhalten bleibt.

Wesentlich anders verhalten sich die Kondensationsprodukte des Alloxans mit den Estern der Benzoylessigsäure, d. h. Derivaten des Acetophenons, welche in ω-Stellung einen Substituenten von schwach negativem Charakter enthalten. Die in sehr glatter Reaktion entstehenden Umsetzungsprodukte, Carboxalkyl-phenacyl-dialursäuren, $\begin{array}{c} C_6H_5.CO.CH(COOR).C(OH).CO.NH \\ CO-NH-CO \end{array}$, zeigen zwar in ihrem Verhalten gegen verdünnte Säuren und gegen Essigsäureanhydrid weitgehende Ähnlichkeit mit der Phenacyldialursäure, werden aber durch Kochen mit Wasser, Behandeln mit Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur und durch die üblichen Ketonreagenzien in ihre Komponenten zerlegt. Besonders eigenartige Resultate ergab die Untersuchung der Acetylderivate der Verbindungen. Diese werden, im Gegensatz zu den nicht acetylierten Verbindungen, durch kohlensaure Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Benzoylessigester und ein Alloxanderivat zurückverwandelt, sondern bilden neue, auch durch einfaches Erhitzen der Acetylverbindungen erhältliche Körper, welche ich mit Rücksicht auf ihr im experimentellen Teil beschriebenes Verhalten als Carboxalkyl-phenacyl-barbitursäuren, $\begin{array}{c} C_6H_5.CO.CH(COOR).CH.CO.NH \\ CO.NH.CO \end{array}$, bezeichnet habe. Die Analysen sprechen für diese Konstitution allerdings nicht mit voller Sicherheit, da sie zwar unter sich, mit den für die angenommenen Formeln berechneten Werten aber nicht scharf übereinstimmen. Die Untersuchung der Nebenprodukte der Reaktion, welche, da die Entstehung der neuen Verbindungen als Reduktionsprozeß aufzufassen ist, entsprechende Oxydationsprodukte der Carboxalkylphenacyl-dialursäuren darstellen müßten, brachte kein greifbares Ergebnis, und der Versuch, die Carboxalkylphenacyl-dialursäuren durch Einwirkung ausgesprochener Reduktionsmittel in die bezeichneten Barbitursäurederivate zu verwandeln, scheiterte ebenfalls, weil reduzierende Agenzien die Carboxalkylphenacyl-dialursäuren entweder nicht verändern oder unter Freiwerden von Benzoylessigestern bezw. Acetophenon spalten. Dagegen bot die Untersuchung der bei der Einwirkung von Ätzalkalien auf die Carboxalkylphenacyl-barbitursäuren entstehenden Produkte Anhaltspunkte für die angenommene Konstitution. Es zeigte sich, daß die Verbindungen durch Ätzalkalien unter Abspaltung von Benzoesäure gespalten werden, und daß die von der Benzoesäure befreiten Lösungen der Umsetzungsprodukte beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid Alloxan-phenylhydrazon abschieden, welches, wie ich

früher[1]) gezeigt habe, aus Benzoldiazoniumchlorid und Barbitursäure erhalten werden kann. Diese Resultate scheinen die Annahme der oben formulierten Konstitution ausreichend zu stützen.

Der Verlauf der Spaltung schien danach durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden zu können:

$$C_6H_5.CO.CH(COOR).\overset{\cdot}{CH}.\overset{\cdot}{CO}.\overset{\cdot}{NH}_{CO.NH.CO} + 2\,H_2O = C_6H_5.COOH$$

$$+ CH_2(OH).COOH + \overset{\cdot}{CH_2}.\overset{\cdot}{CO}.\overset{\cdot}{NH}_{CO.NH.CO}.$$

Es ist mir aber nicht gelungen, in der von der Benzoesäure befreiten Lösung Glykolsäure nachzuweisen. Als die bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne verdunstete Lösung, in welcher das zur Spaltung verwendete Alkali durch die äquivalente Menge Salzsäure neutralisiert worden war, mit Alkohol extrahiert wurde, die Lösung vom Alkohol befreit, der Rückstand mit Barytwasser behandelt, der überschüssige Baryt durch Kohlendioxyd entfernt und die konzentrierte Lösung mit Aceton gefällt wurde, fiel ein gelatinöses Bariumsalz aus, welches nur 37.5 % Barium enthielt, während sich für glykolsaures Barium 47.7 % berechnen.

Es zeigte sich ferner, daß die Bildung von Alloxan-phenylhydrazon bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid nicht als Beweis für die Anwesenheit fertig gebildeter Barbitursäure angesehen werden kann, denn auch aus nicht mit Alkali behandelter Carboxalkylphenacyl-barbitursäure und der Diazoniumverbindung entstand dieses Hydrazon, wenn auch erheblich langsamer. Deshalb ist anzunehmen, daß auch ein primär unter bloßer Abspaltung von Benzoesäure entstehendes Produkt ebenfalls in diesem Sinne reagiert, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß die von Benzoesäure befreite Lösung nicht Glykolsäure und Barbitursäure, sondern eine Verbindung der Formel

$$COOH.CH_2.\overset{\cdot}{CH}.\overset{\cdot}{CO}.\overset{\cdot}{NH}_{CO.NH.CO} \quad \text{bezw.} \quad COOH.CH_2.\overset{\cdot}{CH}.CO.NH.CO.NH_2_{COOH}$$

— im letzteren Falle müßte bei der Einwirkung des Diazoniumchlorids wieder Ringschluß eintreten — enthält. Die Versuche zur Isolierung dieses Produkts sollen fortgesetzt werden.

Experimentelles.

Carboxäthylphenacyl-dialursäure,

$$C_6H_5.CO.CH(COOC_2H_5).\overset{\cdot}{C}(OH).CO.\overset{\cdot}{NH}_{CO—NH—CO}.$$

8 g im Vakuum getrocknetes Alloxan wurden unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in wenig Wasser gelöst, die alkoholische Lösung

[1]) Diese Berichte **31**, 1972 [1898].

von 9.5 g benzoyl-essigsaurem Äthyl zugefügt, mit Alkohol auf ca. 150 ccm verdünnt und die Mischung bei —6° bis —8° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 24 Stunden wird das in reichlicher Menge abgeschiedene Kondensationsprodukt abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung wird in rhombischen Prismen erhalten, welche sich oberhalb 180° röten und bei 207—208° unter Zersetzung schmelzen.

0.1745 g vakuumtrockne Sbst.: 0.345 g CO_2, 0.0645 g H_2O. — 0.1809 g Sbst.: 12.9 ccm N (15°, 769 mm).

$C_{15}H_{14}O_7N_2$. Ber. C 53.89, H 4.19, N 8.38.
Gef. » 53.92, » 4.14, » 8.55.

0.4214 g Sbst. neutralisierten in alkoholischer Lösung 20.9 ccm $^n/_{10}$-Natriumäthylatlösung. (Phenolphthalein als Indicator.) Der Umschlag ist unscharf. Für eine einbasische Säure berechnen sich 12.6 ccm Äthylatlösung, für eine zweibasische Säure 25.2 ccm.

Die Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig leichter löslich; von Benzol und Äther wird sie nur schwierig aufgenommen; in Ligroin und kaltem Wasser ist sie praktisch unlöslich.

Carboxäthylphenacyl-dialursäure wird von siedendem Wasser in Alloxan und Benzoylessigester zerlegt, der sich beim Erkalten in öligen Tropfen abscheidet; von verdünnten Ätzalkalien wird sie unter Zersetzung gelöst, denn beim Sättigen der Lösung mit Kohlendioxyd scheidet sich Benzoylessigester ab. Wird die Suspension der Säure in Wasser mit $^n/_{10}$-Sodalösung versetzt, so tritt selbst bei Anwendung der 5-fach molekularen Menge der letzteren keine Lösung ein. Bei tropfenweisem Zusatz konzentrierter Sodalösung findet zunächst teilweise Lösung statt; noch bevor aber die ganze Menge gelöst ist, scheidet sich ein in Äther lösliches Öl ab, welches wie bei den vorstehenden Versuchen durch Überführung in das bei 137° schmelzende Diphenylpyrazolon mittels Phenylhydrazin als Benzoylessigester erkannt wurde. In gleichem Sinne wird die Verbindung auch beim Erwärmen mit Pyridin zersetzt.

Gegen Säuren ist Carboxäthylphenacyl-dialursäure wesentlich beständiger. Beim kürzeren Kochen mit 12-prozentiger Salzsäure findet, meist nur teilweise, Lösung statt, aus der die unveränderte Substanz beim Erkalten wieder auskrystallisiert; beim mehrstündigen Erhitzen mit derselben Säure auf 100° im Rohr (1 g Substanz, 25 ccm Säure, 3-stündiges Erhitzen) wird die Carboxäthylgruppe abgespalten und Phenacyl-dialursäure gebildet. Wird auf höhere Temperatur erhitzt, so wird auch die zunächst entstandene Phenacyldialursäure zersetzt; unter den Produkten der Reaktion konnten Kohlendioxyd, Ammoniak

und Acetophenon, letzteres durch Umwandlung in sein bei 105° schmelzendes Phenylhydrazon, nachgewiesen werden.

Zwecks Darstellung von Natriumsalzen wurde die alkoholische Lösung der Carboxäthylphenacyl-dialursäure mit 1, $1^3/_4$ und $2^1/_2$ Molekeln einer alkoholischen Natriumäthylatlösung versetzt. Im ersteren Fall wurde ein weißer, in den übrigen schwach rot gefärbte Niederschläge erhalten, welche sich beim Trocknen lebhaft rot färbten. Aus Alloxanlösungen in gleicher Weise hergestellte Niederschläge besaßen ganz ähnliche Eigenschaften: es ist deshalb kaum zweifelhaft, daß Carboxäthylphenacyl-dialursäure auch in alkoholischer Lösung bei der Einwirkung von mehr als einer Molekel Natriumäthylatlösung zersetzt wird. Es ist sogar recht fraglich, ob das mittels einer Molekel Natriumäthylat erhaltene weiße Salz ein Abkömmling der unveränderten Verbindung ist; bei der Analyse lieferte die Verbindung zwar die folgenden, annähernd auf ein einsäuriges Salz der Carboxäthylphenacyl-dialursäure stimmenden Resultate:

0.4186 g Sbst.: 0.1604 g Na_2SO_4.

$C_{15}H_{12}O_7N_2Na$. Ber. Na 12.17. Gef. Na 12.41,

doch gelang die Rückgewinnung der Säure aus der Verbindung nicht.

Zwecks Darstellung eines Silbersalzes wurde die alkoholische Lösung der Säure mit der dreifach molekularen Menge in wenig Wasser gelösten Silbernitrats vereinigt. Es fiel sofort eine geringe Menge eines weißen Niederschlags aus; aus dem Filtrat wurde auf Zusatz der 3 Molekeln entsprechenden Menge alkoholischen Ammoniaks ein kräftiger, weißer, schleimiger Niederschlag erhalten, der sich rasch verfärbte und sehr schwierig zu waschen war. Er wurde trotzdem analysiert und lieferte folgende Werte:

0.5593 g Sbst.: 0.34 g Ag.

Gef. Ag 60.79.

Dieser Wert liegt dem für Alloxansilber (60.67 % Ag) berechneten sehr nahe, so daß man wohl annehmen kann, daß dieses Salz vorlag.

Verhalten gegen Keton-Reagenzien.

1. 3.34 g Carboxäthylphenacyl-dialursäure wurden in Alkohol gelöst und mit der äquimolekularen Menge salzsaurem Phenylhydrazin versetzt. Beim Kochen der Lösung tritt bald Gelbfärbung und Abscheidung eines hellgelben Niederschlags ein. Der Niederschlag wird aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Er bildete gelbe, bei 293—294° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, welche sich als mit zum Vergleich aus Alloxan und salzsaurem Phenylhydrazin hergestelltem und in gleicher Weise gereinigtem Alloxan-phenylhydrazon identisch erwiesen.

2. 2.23 g Carboxäthylphenacyl-dialursäure wurden in 200 ccm Alkohol gelöst, die konzentrierte wäßrige Lösung von 0.75 g Semicarbazidchlorhydrat zugegeben und die Mischung am Kühler gekocht. Sie färbt sich nach einiger Zeit gelblich und beginnt nach 15—20 Minuten, einen hellgelben Niederschlag abzuscheiden. Nach 1-stündigem Kochen wird heiß abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Zum Vergleich wurden 1.6 g Alloxan in wenig Wasser

gelöst, 200 ccm Alkohol und die konzentrierte wäßrige Lösung von 1.12 g salzsaurem Semicarbazid hinzugegeben. Auch in diesem Fall begann nach einige Zeit fortgesetztem Kochen die Abscheidung eines hellgelben Niederschlags, der nach 1-stündigem Erhitzen heiß abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurde. Unter dem Mikroskop zeigen beide Niederschläge nicht einheitliche Formen; bei beiden sind zu rosettenartigen Gebilden vereinigte Krystalle mit gebogenen Flächen zu erkennen. Als die erhaltenen Substanzen aus siedendem Wasser, in dem sie gleich schwer löslich sind, umkrystallisiert wurden, wurden wieder hellgelbe Krystallpulver erhalten, welche unter dem Mikroskop Pyramiden mit abgestumpften Ecken, sechsseitige Blättchen und wetzsteinartige Körper erkennen ließen. Das Gesamtbild war jetzt in beiden Fällen das gleiche. Von Ätz- und kohlensauren Alkalien wurden beide Substanzen mit intensiv gelber Farbe gelöst; beim Erhitzen im Schmelzrohr färben sich beide übereinstimmend oberhalb 180° rötlich, gegen 215° gelblichweiß, später hell-, dann rötlich-, schließlich dunkelgrau, sind aber bei 310° noch nicht geschmolzen.

Verhalten gegen Reduktionsmittel.

Nach 1-stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Carboxäthylphenacyl-dialursäure mit etwas mehr als einer Molekel Zinnchlorür in einem mäßigen Überschuß von rauchender Salzsäure wurde die Säure unverändert zurückgewonnen; beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure und Phosphor trat völlige Zersetzung unter Abspaltung von Acetophenon ein, das der verdünnten Lösung durch Äther entzogen und durch Überführung in sein bei 196—198° schmelzendes Semicarbazon identifiziert wurde; beim Kochen der alkoholischen Lösung der Säure mit Zinkstaub und Essigsäure wurde Benzoylessigester in reichlicher Menge gebildet.

Acet-carboxäthylphenacyl-dialursäure,

$$C_6H_5.CO.CH(COOC_2H_5).\overset{\dot{C}}{CO}(O.C_2H_3O).CO.\overset{\dot{N}}{H}\text{——}NH\text{——}CO$$

10 g gepulverte Carboxäthylphenacyl-dialursäure wurden mit 40 ccm Essigsäureanhydrid übergossen, 4 Tropfen Schwefelsäuremonohydrat zugegeben und die Mischung auf dem Wasserbad unter Schütteln bis zur Lösung und dann noch 10 Minuten weiter erwärmt. Die Lösung wird dann auf Eis gegossen, das nach einiger Zeit erstarrte Produkt gepulvert und mit Benzol ausgeschüttelt. Der ungelöste Teil wird aus verdünntem Alkohol oder Aceton-Wasser krystallisiert. Die Verbindung bildet längliche Blättchen von der Form schiefwinkliger Parallelogramme; sie schmilzt bei 167—168°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest, um bei 235—236°, diesmal unter vollständiger Zersetzung, von neuem zu schmelzen.

0.1500 g Sbst.: 0.298 g CO_2, 0.0586 g H_2O. — 0.1674 g Sbst.: 10.5 ccm N (17°, 768 mm).

$C_{17}H_{16}O_8N_2$. Ber. C 54.25, H 4.26, N 7.44.
Gef. » 54.18, » 4.37, » 7.38.

Die Verbindung ist in kaltem Benzol, Ligroin und Chloroform fast unlöslich, schwer löslich in Äther, löslich in Eisessig und Alkohol, leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol. Beim Kochen mit Wasser erleidet sie Zersetzung.

Carboxäthylphenacyl-barbitursäure,

$$C_6H_5.CO.CH(COOC_2H_5).CH.CO.NH$$
$$CO.NH.CO$$

Darstellung: 1. 3.55 g Acet-carboxäthylphenacyl-dialursäure werden mit 94.5 ccm $^n/_{10}$-Natriumcarbonatlösung, der äquivalenten Menge, einige Stunden geschüttelt; dann wird die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach 18 Stunden wird vom Ungelösten abgesaugt und das Filtrat angesäuert. Der nach kurzer Zeit sich abscheidende Niederschlag wird in heißem Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich die neue Verbindung allmählich in Krystallen ab.

2. Gepulverte Acet-carboxäthylphenacyl-dialursäure wird in Mengen von ca. 2 g in trocknen Reagensgläsern im Paraffinbad auf 180—190° erhitzt. Die Masse schmilzt unter Gasentwicklung und Entweichen von intensiv nach Essigsäure riechenden, Lackmuspapier rötenden Dämpfen zusammen, wird aber bei weiterem Erhitzen wieder fest. In geringer Menge entwickelt sich bei der Umsetzung, wie durch Einleiten der durch einen mittels Barytwasser gereinigten Luftstrom fortgeführten Gase in Ätzbarytlösung nachgewiesen wurde, Kohlendioxyd. Die wieder erstarrte Masse wird gepulvert, gewaschen, zur Reinigung in Soda gelöst, aus der Lösung durch Salzsäure gefällt und schließlich aus Alkohol krystallisiert. Aus 20 g der Acetylverbindung wurden so ca. 11 g der neuen Verbindung erhalten.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Substanzen schmolzen für sich wie in Mischung bei 239—240°; sie bilden prismatische Säulen, welche in Aceton und heißem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich sind, von Chloroform, Benzol und Äther schwer von Ligroin und kaltem Wasser praktisch nicht gelöst werden. Von siedendem Wasser wird die Verbindung zunächst unzersetzt aufgenommen, bei längerer Einwirkung aber zersetzt.

Analysen der mittels Natriumcarbonat erhaltenen Substanz:

0.1659 g Sbst.: 0.3461 g CO_2, 0.0587 g H_2O. — 0.1681 g Sbst.: 13.0 ccm N (16°, 752 mm).

Analysen der durch Erhitzen gewonnenen Substanz:

0.1612 g Sbst.: 0.3354 g CO_2, 0.0591 g H_2O. — 0.1584 g Sbst.: 0.3301 g CO_2, 0.0553 g H_2O. — 0.1726 g Sbst.: 13.4 ccm N (17°, 769 mm).

$C_{15}H_{14}O_6N_2$. Ber. C 56.60. H 4.40, N 8.80.
Gef. » 56.90, 56.74, 56.84, » 3.96, 4.10, 3.91, » 8.95, 9.15.

Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger: 0.5529 g Sbst. bewirkten in 10.1621 g Aceton eine Siedepunktserhöhung von 0.315°; 0.5503 g Sbst. in 9.0447 g Methylalkohol eine Siedepunktserhöhung von 0.175°.

Mol.-Gew. Ber. 318. Gef. 295.4, 306.

0.5275 g Sbst. neutralisierten in alkoholischer Lösung 16.67 ccm einer alkoholischen $^n/_{10}$-Natronlauge (Phenolphthalein). Für eine einbasische Säure berechnet 16.6 ccm. — Von stark verdünnter Sodalösung erfordert die Säure mehr als die äquivalente Menge zur Lösung. Diese Lösungen sind ziemlich beständig; als etwa 0.5 g der Säure mit 100 ccm Wasser und dem Doppelten der äquivalenten Menge $^n/_{10}$-Sodalösung 15 Minuten lang auf dem Wasserbad digeriert und die Lösung dann noch 23 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, wurde die Verbindung beim Ansäuern im wesentlichen unverändert wieder gewonnen.

Aus der mit alkoholischer Natronlauge neutralisierten Lösung der Säure schieden sich prismatische Nadeln ab, welche vakuumtrocken folgenden Analysenwert lieferten:

0.1517 g Sbst.: 0.032 g Na_2SO_4.

$C_{15}H_{13}O_6N_2Na$. Ber. Na 6.77. Gef. Na 6.84.

Wird die alkoholische Lösung der Säure mit dem Dreifachen der äquivalenten Menge Natriumäthylatlösung versetzt, so scheidet sich ein flockiger, gelblichweißer Niederschlag ab, der zur Analyse im Platintiegel verascht und dann titriert wurde. Die gefundenen Werte zeigten, daß die Verbindung unter diesen Verhältnissen mehr als 2 und weniger als 3 Atome Metall bindet.

0.2541 g vakuumtrockne Sbst. neutralisierten nach dem Veraschen 17.7 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure (Methylorange).

$C_{15}H_{12}O_6N_2Na_2$. Ber. 14.04 ccm. $C_{15}H_{11}O_6N_2Na_3$. Ber. 19.8 ccm.

Ein ähnliches Resultat wurde erhalten, als die alkoholische Lösung der Säure mit der in wenig Wasser gelösten, dreifach molekularen Menge Silbernitrat und der dieser entsprechenden Menge alkoholischen Ammoniaks versetzt und der entstandene gelblichweiße, feinflockige Niederschlag analysiert wurde.

0.4988 g vakuumtrockne Sbst.: 0.2174 g Ag = 43.57 %.

$C_{15}H_{12}O_6N_2Ag_2$. Ber. Ag 40.6. $C_{15}H_{11}O_6N_2Ag_3$. Ber. Ag 50.7.

Als 1 g der Säure in ca. 100 ccm Eisessig gelöst und diese Lösung mit einer aus 0.3 g Anilin hergestellten Lösung von Benzoldiazoniumchlorid versetzt wurde, färbte sich die Flüssigkeit allmählich gelblich und schied beim Stehen über Nacht einen orangegelben Niederschlag ab, welcher aus heißem Eisessig in zu Büscheln vereinigten feinen Nadeln erhalten wurden, die bei 294° unter Zersetzung schmolzen.

Zum Vergleich aus Barbitursäure und Benzoldiazoniumchlorid hergestelltes Alloxan-phenylhydrazon zeigte dieselben Eigenschaften.

Als 2 g Carboxäthylphenacyl-barbitursäure in ca. 100 ccm Eisessig mit 5 g in Eisessig gelöstem Phenylhydrazin versetzt worden waren, schied die Lösung allmählich einen in den üblichen indifferenten Lösungsmitteln und in Salzsäure unlöslichen, in verdünntem Natriumcarbonat löslichen, gelblichen, amorphen Niederschlag ab, der aus Mangel an Material nicht genauer untersucht werden konnte. Die von diesem Niederschlag abgesaugte Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser gelbrote Krystalle ab, welche zur Reinigung in siedendem Alkohol gelöst wurden, und aus dieser Lösung in ziegelroten, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisierten. Ihre Menge betrug etwa 0.4 g, der Schmelzpunkt liegt bei 174—175°. In Wasser ist die Verbindung praktisch unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aceton, leichter in Benzol und Äther. Von verdünnten Säuren und von Alkalien wird sie nicht aufgenommen, konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe.

Die Analyse ergab folgende, annähernd auf die Formel $C_{21}H_{18}ON_4$ stimmende Werte:

0.1652 g Sbst.: 0.4467 g CO_2, 0.0725 g H_2O. — 0.1529 g Sbst.: 22.2 ccm N (23°, 756 mm).

Ber. C 73.68, H 5.26, N 16.37.
Gef. » 73.75, » 4.91, » 16.37.

Der niedrige Schmelzpunkt und der geringe Sauerstoffgehalt zeigen deutlich, daß die Verbindung unter Abspaltung des Barbitursäurerestes gebildet worden ist. Wahrscheinlich haben zunächst zwei Molekeln Phenylhydrazin auf den frei werdenden Benzoylessigester unter intermediärer Bildung des Phenylhydrazids der Phenylhydrazonbenzoylessigsäure gewirkt, welches anscheinend gleichzeitig, wohl auf Kosten des zweiten Spaltstücks unter Verlust zweier Wasserstoffatome oxydiert worden ist. Die Verbindung würde dann der Formel eines Anilino-diphenyl-ketotetrahydrotriazins,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C — CH_2 — CO \\ \quad\quad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \\ \quad\quad N.N(C_6H_5).N.NH.C_6H_5, \end{array}$$

entsprechen, die aber durch weitere Untersuchungen zu bestätigen ist.

Verhalten gegen Ätzalkali.

4 g Carboxäthylphenacyl-barbitursäure wurden mit 50 ccm Wasser und 37.7 ccm *n*-Kalilauge, dem Dreifachen der äquivalenten Menge, übergossen. Die entstandene Lösung bleibt 18 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wird dann mit 37.7 ccm *n*-Salzsäure versetzt. Es entsteht ein weißer Niederschlag, der beim Ausäthern der Mischung vom Äther gelöst wird. Der Rückstand der ätherischen

Lösung wird mit Ligroin behandelt, in dem er größtenteils löslich ist. Aus dieser Lösung krystallisieren 1.3 g büschelförmig vereinigte, weiße Nadeln, welche für sich wie in Mischung mit Benzoesäure bei 123—124° schmolzen und beim Erhitzen mit Anilin bis auf 220° (nach Hübner[1]) bei 163—164° schmelzendes Benzanilid lieferten.

Ein Teil der durch Ausäthern von der Benzoesäure befreiten Lösung wurde mit einer aus 1 g Anilin bereiteten Lösung von Benzoldiazoniumchlorid versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines hellgelben Niederschlags. Als sich dessen verhältnismäßig beträchtliche Menge nicht mehr vermehrte, wurde er abgesaugt und aus siedendem Eisessig umkrystallisiert. Er bildete nun hellgelbe, zu Büscheln vereinigte, feine Nädelchen, welche sowohl für sich wie in Mischung mit aus Barbitursäure hergestelltem Alloxanphenylhydrazon bei 293° unter Zersetzung schmolzen.

Ein anderer Teil der ausgeätherten Lösung wurde mit einer reichlichen Menge in überschüssiger Essigsäure gelösten Phenylhydrazins versetzt. Die Mischung färbt sich langsam rot und beginnt nach einigen Tagen, geringe Mengen eines braunroten, in Alkohol und Eisessig fast unlöslichen, in Ätzalkali löslichen, aus Aggregaten konzentrisch vereinigter Nädelchen bestehenden Niederschlags abzuscheiden.

Die Natur dieses Niederschlags konnte aus Mangel an Material nicht aufgeklärt werden. Es wurde nur festgestellt, daß er weder mit der aus nicht mit Alkali behandelter Carboxäthylphenacyl-barbitursäure und essigsaurem Phenylhydrazin erhaltenen Verbindung, noch mit den Produkten übereinstimmt, welche bei der Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin auf Alloxan und Barbitursäure für sich, wie nach vorheriger Einwirkung von abgemessenen Mengen *n*-Kalilauge und Neutralisation nach 18-stündigem Stehen durch die äquivalente Menge Salzsäure entstehen.

Carboxmethylphenacyl-dialursäure,

$$C_6H_5.CO.CH(COOCH_3).\dot{C}(OH).CO.\dot{N}H$$
$$CO-NH-CO$$

Diese Verbindung wird erhalten, wenn die methylalkoholische Lösung von 8 g getrocknetem Alloxan und 8.9 g benzoylessigsaurem Methyl bei —6° bis —8° mit Chlorwasserstoff gesättigt wird. Die abgeschiedene Masse wird aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert. Es werden schief abgeschnittene, prismatische Säulen erhalten, welche bei 221° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Verbindung ist mäßig löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton, etwas schwerer

[1]) Ann. d. Chem. 208, 291.

in Eisessig, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Äther, fast unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser.

0.1757 g Sbst.: 0.3376 g CO_2, 0.0616 g H_2O. — 0.1630 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 771 mm).

$C_{14}H_{12}O_7N_2$. Ber. C 52.50, H 3.75, N 8.75.
Gef. » 52.41, » 3.92, » 8.93.

Das Verhalten der Verbindung gegen Alkalien, Säuren und Ketonreagenzien entspricht dem des analogen Äthylderivats.

Acet-carboxmethylphenacyl-dialursäure,

$$C_6H_5.CO.CH(COOCH_3).\overset{\cdot}{C}(O.C_2H_3O).CO.\overset{\cdot}{N}H$$
$$\overset{\cdot}{C}O\text{———}NH\text{———}\overset{\cdot}{C}O$$

Die Verbindung entsteht aus 10 g Carboxmethylphenacyl-dialursäure, 40 ccm Essigsäureanhydrid und 4 Tropfen Monohydrat in der bei dem analogen Äthylderivat beschriebenen Weise. Zur Reinigung löst man die erstarrte, gepulverte und sorgfältig gewaschene Masse in Methylalkohol, versetzt unter Rühren mit viel Benzol, schüttelt die Mischung anhaltend auf der Maschine und krystallisiert schließlich den ausgeschiedenen Anteil durch Lösen in Methylalkohol und vorsichtigen Zusatz von Wasser um. Die Verbindung wird so in kurzen, weißen, säulenförmigen Prismen erhalten, welche bei 157—158° schmelzen, beim weiteren Erhitzen wieder erstarren, um schließlich bei 241—242° unter vollständiger Zersetzung von neuem zu schmelzen.

0.1703 g Sbst.: 0.3300 g CO_2, 0.0598 g H_2O. — 0.1710 g Sbst.: 11.4 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{16}H_{14}O_8N_2$. Ber. C 53.04, H 3.87, N 7.73.
Gef. » 52.87, » 3.93, » 7.57.

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in Aceton, schwerer in Äther, Eisessig und Chloroform, sehr schwer in Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin.

Carboxmethylphenacyl-barbitursäure,

$$C_6H_5.CO.CH(COOCH_3).\overset{\cdot}{C}H.CO.\overset{\cdot}{N}H$$
$$CO.NH.\overset{\cdot}{C}O$$

Diese Verbindung wird aus der vorstehend beschriebenen, durch Einwirkung kalter, kohlensaurer Alkalien oder durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in der früher beschriebenen Weise erhalten. Sie bildet konzentrisch vereinigte, weiße Nadeln, welche bei 246—247° unter Zersetzung schmelzen.

0.1717 g Sbst.: 0.347 g CO_2, 0.0527 g H_2O. — 0.1872 g Sbst.: 15.2 ccm N (26°, 760 mm).

$C_{14}H_{12}O_6N_2$. Ber. C 55.55, H 3.94, N 9.21.
Gef. » 55.12, » 3.43, » 9.07.

Die Säure ist fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in kaltem Eisessig, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin. Von Aceton und heißem Alkohol wird sie ziemlich leicht gelöst. Ihr Verhalten gegen Wasser, Alkalien, Säuren, Phenylhydrazin und Benzoldiazoniumchlorid entspricht dem des homologen Äthylderivats.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

---

384. Hermann Leuchs und Paul Reich: Reaktionen der Strychninonsäure und des Strychninolons.

(X. Mitteilung über Strychnos-Alkaloide.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August 1910.)

In Fortsetzung früherer Versuche[1]) haben wir uns bemüht, in der Strychninonsäure von der Formel $C_{21}H_{20}O_6N_2$ die Funktionen der Sauerstoff- und Stickstoffatome sicher festzustellen. Es ist schon durch die üblichen Reaktionen nachgewiesen worden, daß eines von jenen in Form einer Ketogruppe vorliegt, daß zwei weitere als Carboxyl vorhanden sind, da die Säure ein Äquivalent Base neutralisiert und einen Monoester liefert. Auf die Anwesenheit eines zweiten Carboxyls wurde daraus geschlossen, daß sich aus einer stark basischen Substanz eine starke Säure gebildet hat, was, wie bei der Asparaginsäure, nur durch intramolekulare Neutralisation des basischen Stickstoffs durch eine zweite saure Gruppe geschehen kann. Ein Diester war jedoch bisher in reiner Form noch nicht dargestellt worden, sondern nur ein amorphes Hydrochlorid, das man auf Grund der Salzbildung als ein solches des Diesters ansehen konnte.

Wir haben diese Reaktion näher untersucht, wobei wir allerdings aus verschiedenen Gründen mit Methylalkohol veresterten. Dabei entstand zuerst in glatter Weise der Monomethylester; dieser ging bei weiterer Einwirkung in salzsäurehaltige Produkte über, die mit Sodalösung behandelt und in Chloroform aufgenommen wurden. Das eine

[1]) Diese Berichte **42**, 2494 [1909].

krystallisierte direkt: es war unter Wasseraufnahme aus dem Monomethylester entstanden, hatte also die Formel:

$$C_{17}H_{18}(:N—CO.)(:N)(CO_2H)(CO_2CH_3)(CO)(H_2O?).$$

Das zweite wurde nach dem Ansäuern mit Platinchlorid gefällt und scheint nach der Analyse des allerdings amorphen Chloroplatinats das Hydrat eines Dimethylesters von der folgenden Formel zu sein:

$$C_{17}H_{18}(:N—CO.)(:N)(CO_2CH_3)_2(CO)(H_2O?).$$

Die Methoxylgruppen wurden durch die Zeiselsche Bestimmung nachgewiesen. Es ist nun infolge der Wasser-Aufnahme zweifelhaft, ob die zweite Methylgruppe in ein ursprünglich vorhandenes oder in ein neu gebildetes Carboxyl eingetreten ist. Denn die :N—CO-Gruppe wird durch Säure ziemlich leicht aufgespalten unter Bildung einer Iminosäure $=NH\ CO_2H—$. Andererseits ist aber auch noch eine Wasser-Anlagerung in anderer Weise möglich, wie die unten beschriebenen Versuche zeigen.

Falls ein neu gebildetes Carboxyl verestert worden ist, so könnte aus sterischen Gründen oder infolge einer betainartigen Maskierung des ursprünglichen Carboxyls seine Reaktionsfähigkeit aufgehoben sein. Die Schwerlöslichkeit der Säure selbst und besonders des Monoesters in Salzsäure spricht für die letztere Annahme.

Die Behandlung der Strychninonsäure mit verdünnter Salzsäure lieferte zwei Hydrate unter Bindung von einem und zwei Molekülen Wasser. Das erste ist auf Grund seiner Löslichkeit in Säure wohl als ein Analogon der Strychninsäure anzusehen, nämlich als eine durch Öffnung der Säureamidgruppe entstandene Iminosäure:

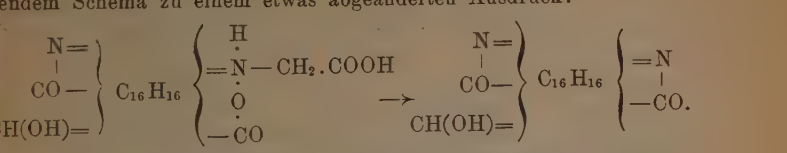
$$C_{20}H_{20}O_5N\left\{\begin{matrix}=N\\ |\\ —CO\end{matrix}\right. \xrightarrow[H_2O]{} C_{20}H_{20}O_5N\left\{\begin{matrix}=NH\\ \\ O—COH.\end{matrix}\right.$$

In dem zweiten ist neben dieser Wasser-Anlagerung noch eine weitere erfolgt, für die vielleicht der Übergang der Ketogruppe —CO— in die *ortho*-Form $—C(OH)_2—$ oder die Addition an eine doppelte Bindung in Betracht kommt; eine Frage, die man durch Untersuchung der Strychninolsäure wird entscheiden können.

Die Nitrierung der Strychninonsäure ergab wegen ihrer Neigung, säurelösliche Hydrate zu bilden, nur geringe Mengen des einfachen Nitroderivates.

Die Bildung eines Anilids der Strychninonsäure beim Erhitzen mit der Base auf hohe Temperaturen spricht dafür, daß die Ketogruppe sich nicht in α-Stellung zum Carboxyl befindet. Für die Spaltung der Strychninolsäure, der zugehörigen Alkoholsäure, in Glykolsäure und Strychninolon gelten demnach gleichfalls die in der Mit-

teilung über Brucinolon dargelegten Ansichten[1]). Sie kommen in folgendem Schema zu einem etwas abgeänderten Ausdruck:



Wir werden uns bemühen, einfachere Substanzen zu finden, welche die rechtsstehende Gruppierung enthalten. In der Tat enthält nun das Strychninolon eine alkoholische Hydroxylgruppe, wie es das Schema verlangt. Denn wir konnten durch Behandlung mit Acetylchlorid in Eisessiglösung in sehr glatter Weise einen schön krystallisierten Essigsäureester darstellen.

Auch das Vorhandensein zweier Säureamidgruppen glauben wir durch ihre chemischen Umsetzungen nachgewiesen zu haben. Denn durch Behandlung eines möglichst gereinigten Strychninolons mit konzentrierter Salzsäure haben wir die Chlorhydrate zweier isomerer, neutral reagierender Basen gewonnen und aus ihnen diese selbst, die sich durch ein Mehr von einem Molekül Wasser vom Strychninolon unterscheiden. Dieses muß also an zwei Stellen eine Atomgruppierung enthalten, die unter Wasser-Aufnahme in eine mit Säuren Salze bildende übergeführt werden kann. Es kann kein Zweifel bestehen, daß jene eine Säureamidgruppe ist. Bezüglich der Möglichkeit von Stereoisomerie verweisen wir auf das früher Gesagte[2]).

Das Acetylstrychninolon wird man vielleicht verwerten können für die Reduktion des alkoholischen Hydroxyls auf dem Wege über das Bromid oder Jodid. In Verfolg einer ähnlichen Absicht ließen wir auf das Strychninolon Phosphorchlorid einwirken. Mit Oxychlorid und durch nachfolgende Behandlung mit Alkohol bildete sich ein schön krystallisierter Körper von der Formel $C_{19}H_{19}O_3N_2Cl$, der entstanden sein wird durch Austausch des Hydroxyls gegen Chlor, aber außerdem noch ein Molekül Wasser aufgenommen hat, jedoch jedenfalls nicht an einer Säureamidgruppe, da die Substanz in verdünnter Säure schwer löslich ist. Weniger wahrscheinlich ist eine einfache Addition von Salzsäure, die zur gleichen empirischen Formel führt.

Strychninonsäure-methylester.

1 g Strychninonsäure wurde mit 25 ccm $2^1/_2$-prozentiger methylalkoholischer Salzsäure übergossen und 4—5 Minuten erhitzt. Noch

[1]) Diese Berichte **42**, 3703 [1909].

[2]) H. Leuchs und W. Schneider, diese Berichte **42**, 2495 [1909].

ehe die Säure ganz gelöst war, krystallisierte der Ester in schönen Prismen mit schief abgeschnittenen oder dachförmigen Enden. Man stellte 1 Stunde in Eis und erhielt 0.85 g an bereits reiner Substanz, die bei 247—249° ohne Zersetzung schmolz. Aus 110 Volumteilen heißem Methylalkohol schieden sich $^9/_{10}$ des Esters in glänzenden Krystallen von demselben Schmelzpunkt wieder ab.

Zur Analyse trocknete man bei 80° im Vakuum über Pentoxyd. Dabei verwitterte die Substanz und verlor 6 % an Gewicht. Wahrscheinlich enthielt sie Krystallalkohol.

0.1309 g trockne Sbst.: 0.3088 g CO_2, 0.0644 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O_6N_2$ (410). Ber. C 64.39, H 5.41.
Gef. » 64.34, » 5.50.

Kaum löslich ist der Ester in Äther, Petroläther, Benzol. Wasser löst ihn schwer, Essigester, Aceton und Äthylalkohol leicht, Chloroform und Eisessig sehr leicht. Aus diesen Lösungsmitteln vermag er auch zu krystallisieren. Von verdünnter Säure und verdünntem Alkali wird er in der Kälte nicht gelöst und beim Erhitzen nur langsam.

Strychninonsäure-methylester-Hydrat.

1 g Strychninonsäure wurde mit 25 ccm Methylalkohol übergossen und getrockneter Chlorwasserstoff in raschem Strome eingeleitet. Die Säure löste sich auf, und die Flüssigkeit erwärmte sich. Nach 10 Minuten stellte man den Gasstrom ab und kochte noch 5 Minuten. Die farblose Lösung dampfte man im Vakuum auf ein kleines Volumen ein, nahm mit Wasser auf, versetzte im Scheidetrichter mit überschüssiger, verdünnter Sodalösung und extrahierte sofort mit Chloroform. Die Chloroformlösung schüttelte man noch einmal mit reinem Wasser aus, trocknete sie kurze Zeit mit Chlorcalcium und destillierte im Vakuum ab. Den amorphen Rückstand löste man in 5—8 ccm Methylalkohol und erzeugte durch Reiben Krystallisation. Über Nacht waren 0.4—0.5 g an chlorfreier Substanz auskrystallisiert.

Zur Analyse löste man zweimal aus etwa 12 Teilen heißem Methylalkohol um. Daraus schied sich die Substanz in rechtwinkligen Prismen oder Tafeln ab, die bei 184—186° ohne Zersetzung schmolzen. Die lufttrockne Substanz verlor im Vakuum bei 80° über Phosphorsäureanhydrid fast nichts an Gewicht.

$C_{22}H_{24}O_7N_2$ (428). Ber. C 61.68, H 5.65,
Gef. » 61.85, 61.33, 61.90, 61.55, » 5.91, 5.89, 5.79.

Das Strychninonsäure-methylester-Hydrat löst sich außer in Methylalkohol auch in Benzol, Aceton, Essigester, Chloroform, Eisessig und Äthylalkohol. Von Wasser wird es in der Hitze ziemlich schwer gelöst, leicht dagegen von verdünnter, kalter Salzsäure. Auch

von kaltem, verdünntem Alkali wird es langsam gelöst. Mit Platinchlorid bildet die Substanz kein schwer lösliches Salz.

Chlorplatinat eines Strychninonsäure-dimethylester-Hydrats.

Die methylalkoholische Mutterlauge von der ersten Krystallisation des Mono-esterhydrates gab, mit Wasser und Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, einen gelben amorphen Niederschlag. Diesen erhielt man auch, wenn man den Abdampfrückstand der Reaktionsflüssigkeit in Wasser aufnahm und direkt Platinlösung zugab. Man ließ kurze Zeit absitzen, saugte ab, wusch mit nicht zuviel Wasser nach und trocknete im Exsiccator. Die so behandelte Substanz veränderte sich nicht beim Aufbewahren, während beim Stehen mit Wasser oder Erhitzen mit Lösungsmitteln rasch Zersetzung eintrat. Das Salz konnte daher nicht krystallisiert erhalten werden; selbst eine Reinigung durch Umscheiden war nicht möglich.

Zur Analyse wurde es bei 80° im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Es gab so noch 3—4% Wasser ab, änderte jedoch sein Gewicht bei 105° und selbst bei 135° nicht mehr.

0.1011 g Sbst.: 0.0155 g Pt. — 0.1747 g Sbst.: 0.0264 g Pt, 0.2618 g CO_2, 0.0658 g H_2O. — 0.1129 g Sbst.: 0.1708 g CO_2, 0.0428 g H_2O. — 0.1299 g Sbst.: 0.0950 g AgJ (Methoxyl nach Zeisel).

Ber.	I.	C 43.8,	H 3.99,	Pt 15.63,	CH_3O	9.84.
	II.	» 42.6,	» 4.20,	» 15.20,	»	9.57.
	III.	» 41.4,	» 4.39,	» 14.80,	»	9.31.
Gef.		» 40.9,	» 4.20,	» 15.33,	»	9.65.
		» 41.3,	» 4.24,	» 15.11.		

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf folgende Substanzen:

I. $C_{46}H_{50}O_{12}N_4PtCl_6$ (1260). Chlorplatinat des Strychninonsäure-dimethylesters.

II. $C_{46}H_{54}O_{14}N_4PtCl_6$ (1296). Chlorplatinat des Strychninonsäure-dimethylester-Hydrats.

III. $C_{46}H_{58}O_{16}N_4PtCl_6$ (1332). Chlorplatinat des Dihydrats des Strychninonsäure-dimethylesters.

Der Methoxylgehalt der Verbindung beweist, daß die zugrunde liegende Base zwei veresterte Carboxylgruppen enthält. Denn enthielte sie nur eine, so hätte man nur etwa halb so viel Methoxyl finden dürfen. Im übrigen sprechen die gefundenen Zahlen dafür, daß ein Dimethylester-Hydrat vorliegt, was nach den beim Monoester gemachten Erfahrungen nicht wundernehmen kann.

Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf die Strychninonsäure.

2 g mit Tierkohle gereinigte Strychninonsäure wurden mit 40 ccm 5-*n*. Salzsäure 10—15 Minuten gekocht. Es entstand eine klare, farb-

lose Lösung, aus der Chloroform nur noch Spuren der Säure extrahieren konnte. Beim Abdampfen im Vakuum hinterblieb ein schwach gefärbter, amorpher Rückstand. Diesen nahm man in Wasser auf, dampfte nochmals ein und wiederholte dieselbe Operation zweimal, um die Salzsäure möglichst zu entfernen. Schon im Kolben erfolgte zuletzt Krystallisation. Man dampfte daher nicht mehr völlig ein, spülte den Kolbeninhalt mit 40 ccm Wasser in einen Erlenmeyer und ließ fraktioniert krystallisieren. Man kühlte zunächst 2 Stunden in Eis und erhielt 0.8 g undeutliche oder prismatische Krystalle (Fraktion I). Die Mutterlauge blieb über Nacht stehen und schied bis zu 0.3 g feine Nadeln ab (Fraktion II). Ließ man die Mutterlauge dieser Fraktion einige Tage im Exsiccator stehen, so kamen allmählich noch weitere 0.1—0.2 g in Nadeln krystallisierter Substanz heraus (Fraktion III). Fraktion I bestand im wesentlichen aus Strychninonsäure-Dihydrat, Fraktion II und III hauptsächlich aus Strychninonsäure-Monohydrat. Im Durchschnitt wurden von dem ersteren gegen 40% und von dem letzteren gegen 20% des Ausgangsmaterials erhalten. Aus den Endmutterlaugen konnten bei wochenlangem Stehen noch weitere 20% allerdings sehr unreiner Substanz gewonnen werden. Im ganzen erhielt man also gegen 80% der angewandten Strychninonsäure an krystallisiertem Material. In den gesammelten Mutterlaugen von zahlreichen Versuchen konnten wir nach der früher angewandten Methode geringe Mengen von Glykolsäure nachweisen, ein Zeichen dafür, daß auch die Strychninonsäure in geringem Maße der Spaltung fähig ist, welche die Strychninolsäure durch Alkali so leicht erleidet. Das dem Strychninolon entsprechende Produkt konnten wir auch bei der Einwirkung von Alkali auf die Strychninonsäure nicht gewinnen. Als wir die Säure mit überschüssiger Normallauge stehen ließen, wurde sie vollständig verändert. Die Reaktionsprodukte krystallisierten jedoch nicht.

Strychninonsäure-Hydrat.

Man sammelte die zweiten Fraktionen von mehreren Versuchen und unterwarf sie wiederholt der fraktionierten Krystallisation aus heißem Wasser, von dem ungefähr 50 Teile zur Lösung gebraucht wurden. Es wurde so eine in einheitlichen, langen Nadeln krystallisierende Substanz erhalten in einer Ausbeute von 25—30% des Rohproduktes. Zur Analyse wurde das lufttrockne Präparat, das ungefähr 2 Moleküle Krystallwasser enthielt, bei 105° im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0.1170 g Sbst.: 0.2605 g CO_2, 0.0578 g H_2O. — 0.1149 g Sbst.: 7.05 ccm N bei 24° (21.5°, 750 mm).

$C_{21}H_{22}O_7N_2$ (414). Ber. C 60.87, H 5.31, N 6.76.
Gef. » 60.72, » 5.53, » 6.81.

Das Strychninonsäure-hydrat färbt sich von 240° an und schmilzt unter Zersetzung gegen 270—275°. Es löst sich sehr leicht in Eisessig und krystallisiert daraus in feinen Nädelchen. Von sonstigen organischen Mitteln löst nur Methylalkohol merkliche Mengen davon auf. Leicht löst es sich in verdünnter Salzsäure, Sodalösung und ganz verdünntem Alkali. Von letzterem reicht 1 Äquivalent zur Neutralisation der Säure.

0.2349 g trockne Sbst. brauchten 5.5 ccm $^1/_{10}$-*n*. Natronlauge zur Lösung und 5.63 ccm zur Neutralisation mit Lackmus als Indicator, während 5.67 ccm berechnet sind.

Die Lösung wurde zur optischen Untersuchung verwendet.

0.2349 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 6.047 g. Prozentgehalt 3.89. Drehung für filtriertes Gasglühlicht im 0.5-dm-Rohr +0.77°. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +39.6^0 \text{ (ca.)}.$$

Strychninonsäure-dihydrat.

Man sammelte die ersten Fraktionen mehrerer Versuche und krystallisierte sie aus heißem Wasser um. 3.15 g brauchten 350 ccm zur Lösung, das sind 110 Teile. Man kühlte mit Wasser auf Zimmertemperatur. Dabei schieden sich in 20 Minuten Krystalle von eigentümlicher, schildartiger Form aus (0.6 g). Die Mutterlauge ließ bei 0° prismatische Krystalle fallen (1 g). Die beiden Fraktionen erwiesen sich aber als zwei verschiedene Formen derselben Substanz, vielleicht zwei verschiedene Krystallwasserverbindungen. Denn beim Umkrystallisieren der ersten Fraktion aus Wasser erhielt man bei 0° dieselben einheitlichen Prismen, aus denen die zweite Fraktion bestand. Um ein einheitliches Hydrat zu bekommen, krystallisierte man die Substanz noch zweimal mit der Vorsicht aus heißem Wasser um, daß man die Lösung bis fast auf 0° abkühlte und nun erst durch Impfen die Krystallisation anregte. Es wurden einheitliche, rechtwinklige Prismen erhalten, die man zwischen Fließpapier 1 $^1/_2$ Stunden trocknete und dann, kaum noch feucht, im verschlossenen Wägegläschen aufbewahrte.

Zur Analyse ließ man die im Schiffchen abgewogene Substanz kurze Zeit bedeckt an der Luft stehen.

0.1841 g Sbst.: 0.3762 g CO_2, 0.0955 g H_2O.

$C_{21}H_{26}O_9N_2$ (450). Ber. C 56.00, H 5.82.
Gef. » 55.73, » 5.80.

Die unter den beschriebenen Bedingungen abgewogene Substanz unterscheidet sich also von der Strychninonsäure, $C_{21}H_{20}O_6N_2$, durch ein Mehr

von 3 Molekülen Wasser. Um den Krystallwassergehalt zu bestimmen, wurden 0.2275 g der zwischen Fließpapier getrockneten Substanz unter annähernd denselben Bedingungen wie zur Analyse auf einem Uhrglase abgewogen. Die Krystalle verwitterten ziemlich rasch und gaben, an der Luft stehend, 0.0083 g Wasser ab, d. i. 3.6 %. Die luftkonstante Substanz pulverte man fein und wog 0.2148 g im Wägegläschen ab. Beim Stehen im Vakuumexsiccator wurden noch 0.0017 g Wasser abgegeben, d. i. 0.8 %. Als man nun die Substanz im Viktor Meyerschen Apparat an der Luft auf 100° erhitzte, blieb ihr Gewicht konstant. Die Substanz gab also 4.4 % Wasser ab, entsprechend einem Krystallwassergehalt von 1 Mol. Berechnet sind für $C_{21}H_{24}O_8N_2 + H_2O$: 4.0 %.

Demnach sind zwei Moleküle Wasser fester gebunden, und die Substanz ist als Strychninonsäure-dihydrat anzusprechen. Dies wird durch die Analyse des bei 100° an der Luft getrockneten Präparats bestätigt.

0.1917 g Sbst.: 0.4084 g CO_2, 0.0957 g H_2O. — 0.1616 g Sbst.: 0.3445 g CO_2, 0.0812 g H_2O.

$C_{21}H_{24}O_8N_2$ (432). Ber. C 58.33, H 5.59.
Gef. » 58.11, 58.14, » 5.58, 5.62.

Wenn man die bei 100° an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid auf 105° erhitzte, so nahm sie weiter an Gewicht ab. Doch entsprach die Wasserabgabe keinem molekularen Verhältnis. Unter diesen Bedingungen bis zum konstanten Gewicht erhitzte Präparate gaben Analysenzahlen, die weder auf ein Dihydrat, noch ein Monohydrat der Strychninonsäure stimmten. Bei 135° nahm das Gewicht zwar noch weiter ab; aber die Färbung der Substanz zeigte beginnende tiefere Zersetzung an.

Das Strychninonsäure-dihydrat schmilzt unter Bräunung bei 235—240°. Es löst sich in etwa 10 Teilen heißem Eisessig und krystallisiert daraus in feinen, verfilzten Nädelchen. Von sonstigen organischen Mitteln wird es wenig oder gar nicht gelöst. Leicht löst es sich in verdünnter Salzsäure und in verdünnter Soda- oder Alkalilauge. Mit letzterer läßt es sich als einbasische Säure titrieren.

Denn 0.1874 g der bei 100° an der Luft getrockneten Substanz lösten sich in 4 ccm $^1/_{10}$-*n*. Natronlauge und neutralisierten 4.29 ccm mit Lackmus als Indicator. Berechnet sind 4.34 ccm für 1 Äquivalent Alkali.

Aus der Lösung schied sich nach einiger Zeit das Natriumsalz des Dihydrats in schmalen Prismen aus, die erst in ca. 125 Teilen kaltem Wasser löslich sind und gegen 250—255° unter Zersetzung schmelzen. In einer bei 80° im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Probe bestimmte man durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure den Natriumgehalt.

0.1254 g Sbst.: 0.0203 g Na_2SO_4.

$C_{21}H_{23}O_8N_2Na$ (454). Ber. Na 5.08. Gef. Na 5.25.

Nitro-strychninonsäure.

Man vermischte 2 g Strychninonsäure mit 5 g Harnstoff, fügte 50 ccm 5-*n*. Salpetersäure hinzu und erhitzte zum Sieden. Nach drei Minuten erhielt man eine klare Lösung, die sich in weiteren drei Minuten unter Gasentwicklung goldgelb und dann tiefrot färbte. Beim Abkühlen mit Eis krystallisierte Harnstoffnitrat aus. Man saugte nach kurzer Zeit ab, wusch mit Wasser nach und extrahierte das Filtrat so lange mit Chloroform, als dieses sich noch stark gelb färbte. Die vereinigten Chloroform-Auszüge wurden auf dem Wasserbade verdampft und hinterließen einen gelben, krystallinischen Rückstand. Dieser löste sich in etwa 15 ccm kochendem Eisessig auf. Aus der heiß filtrierten Lösung krystallisierten beim Abkühlen 0.4—0.5 g Nitrostrychninonsäure aus, das ist etwa 20—25 % des Ausgangsmaterials. Das Rohprodukt wurde aus 60 Teilen heißem Eisessig umgelöst. Man erhielt so kleine, sechseckige Blättchen, die bei 264—266° unter Zersetzung schmolzen.

Zur Analyse trocknete man die Säure bei 105° im Vakuum über Ätznatron.

0.1092 g Sbst.: 0.2282 g CO_2, 0.0430 g H_2O. — 0.1160 g Sbst.: 10.15 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{21}H_{19}O_8N_3$ (441). Ber. C 57.14, H 4.34, N 9.53.
Gef. » 57.00, » 4.41, » 9.98

In heißem Wasser löst sich die Substanz sehr schwer (in ca. 600 Teilen) und krystallisiert daraus in haarfeinen, verfilzten Nädelchen. Leicht löst sie sich in heißem Eisessig, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Aceton. Von Essigester, Benzol wird sie etwas, von Äther, Petroläther gar nicht gelöst. In Chloroform ist die krystallisierte Substanz nur sehr schwer löslich. Normalalkali bildet eine dunkelgelb gefärbte Lösung.

Anilid der Strychninonsäure.

2 g Strychninonsäure wurden mit 20 ccm frisch destilliertem Anilin eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Eindampfen im Vakuum hinterblieb ein bräunlich gefärbter Sirup. Diesen nahm man in 25 ccm Essigester auf und fällte das Anilid durch 100 ccm Äther in amorphem Zustand aus. Nach kurzem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und sofort in heißer, 75-proz. Essigsäure aufgenommen. Die Lösung wurde kurze Zeit mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat schieden sich bei 0° 0.6—0.8 g krystallisierter Substanz aus. Sie wurde durch Umkrystallisieren aus 75-proz. Essigsäure gereinigt. Man erhielt so kurze, massive Prismen, die nicht scharf gegen 255° unter völliger

Zersetzung schmolzen. Bei 105° im Vakuum blieb das Gewicht der lufttrocknen Krystalle konstant. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.1232 g Sbst.: 0.3098 g CO_2, 0.0607 g H_2O.

$C_{27}H_{25}O_5N_3$ (471). Ber. C 68.79, H 5.35.
Gef. » 68.58, » 5.51.

Das Anilid ist in Wasser so gut wie unlöslich und wird auch von kochendem Alkali kaum angegriffen. Schwer löst es sich in Alkohol, Methylalkohol, nicht leicht in Chloroform, dagegen sehr leicht in heißem Eisessig. Von sonstigen Mitteln wird es nicht gelöst.

Strychninolon und Salzsäure.

Chlorhydrat des Strychninolon-hydrates I.

2 g ganz reines Strychninolon wurden in 15 ccm rauchender Salzsäure gelöst und die gelbe Lösung $1^1/_2$ Stunden auf 100° erhitzt. Darauf verdünnte man mit Wasser, extrahierte etwa unverändertes Strychninolon mit Chloroform, dampfte im Vakuum ein und wiederholte das Abdampfen nach Zusatz von Wasser. Den amorphen Rückstand löste man in 10 ccm Methylalkohol und rief durch Reiben Krystallisation hervor. Über Nacht schied sich ca. 1 g chlorhaltiger Substanz ab, die sich in heißem Methylalkohol nur schwer wieder löste. Aus ca. 10 Teilen heißem Wasser wurde sie in glänzenden Prismen krystallisiert erhalten, die gegen 305—310° unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz enthielt kein Krystallwasser; beim Trocknen bei 105° blieb das Gewicht konstant.

0.1238 g Sbst.: 0.2738 g CO_2, 0.0638 g H_2O. — 0.1286 g Sbst.: 0.0482 g AgCl.

Das Chlorsilber wurde aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates mit Silbernitrat gefällt.

$C_{19}H_{21}O_4N_2Cl$ (376.5). Ber. C 60.56, H 5.62, Cl 9.42.
Gef. » 60.32, » 5.76, » 9.27.

Das Salz löst sich nicht in Chloroform, Aceton, ziemlich in Alkohol, sehr leicht in Eisessig. Von verdünnter Salzsäure wird es schwieriger gelöst als von Wasser, sehr leicht dagegen von konzentrierter. Die freie Base, das Strychninolon-hydrat I, aus dem salzsauren Salz in reinem Zustande herzustellen, gelang nicht. Als man die wäßrige Lösung des reinen Chlorhydrates mit überschüssiger, verdünnter Sodalösung versetzte und mit Chloroform extrahierte, wurde das Salz zersetzt, und das Chloroform hinterließ beim Eindunsten die Base als sehr luftempfindlichen, chlorfreien Sirup, der nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Auf Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure krystallisierte dagegen das entsprechende Salz sofort in schönen Prismen aus.

Strychninolon-hydrat II.

Die methylalkoholische Mutterlauge des rohen Chlorhydrates ließ bei längerem Stehen nur noch wenig Substanz fallen, enthielt also noch gegen 50% des Ausgangsmaterials. Ließ man sie sehr lange stehen, so färbte sie sich grün, erschien aber bei durchfallendem Licht violett. Zur Gewinnung des isomeren Hydrates dunstete man den Methylalkohol ab, löste den zurückbleibenden Sirup in 10 ccm warmem Wasser, versetzte mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion und schüttelte mit Chloroform durch. Dieses nahm Verunreinigungen auf, so daß nun aus der wäßrigen Schicht das in Chloroform schwer lösliche Hydrat II in einer Menge von ca. 0.3 g auskrystallisierte.

Aus der Chloroformlösung konnte durch Eindampfen und Aufnehmen des Rückstandes in kochendem Wasser eine in dicken Prismen krystallisierte Substanz von anderen Eigenschaften isoliert werden. Diese löste sich in verdünnter Natronlauge nicht auf, nur schwer in heißem Wasser, schmolz gegen 235° und enthielt kein Chlor. Sie wurde wegen ihrer geringen Menge nicht näher untersucht.

Zur Analyse krystallisierte man das Strychninolon-hydrat II mehrmals aus ca. 20 Teilen heißem Wasser um, aus dem es schnell in prachtvollen, langen Nadeln oder schmalen Prismen sich abschied. Die Krystalle sinterten im Capillarrohr von 230° an und schmolzen bei 239—240°. Sie enthielten vier Moleküle Krystallwasser, das durch Trocknen bei 80° im Vakuum über Phosphorpentoxyd entfernt wurde.

0.1232 g lufttrockne Sbst.: 0.0221 g H_2O. — 0.1510 g Sbst.: 0.0281 g H_2O.

$C_{19}H_{20}O_4N_2 + 4H_2O$. Ber. H_2O 17.5. Gef. H_2O 17.9, 18.1.

Die trockne Substanz lieferte folgende Zahlen:

0.1011 g Sbst.: 0.2480 g CO_2, 0.0558 g H_2O. — 0.1229 g Sbst.: 8.85 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{19}H_{20}O_4N_2$ (340). Ber. C 67.06, H 6.22, N 8.24.
Gef. » 66.90, » 6.17, » 8.13.

In Eisessig löst sich die Substanz sehr leicht, ziemlich leicht in Alkohol und Methylalkohol, sehr wenig in Chloroform. Andere organische Mittel lösen das Hydrat nicht. Die wäßrige Lösung der Substanz reagiert neutral. Äußerst leicht löst sie sich in verdünnter Salzsäure und auch in Sodalösung. Sie zeigt also den Charakter einer Aminosäure. Versuche, das salzsaure Salz dieses Hydrates in reinem Zustand zu gewinnen, schlugen fehl. Wir erhielten es nur als glasig amorphe Masse, auch als wir von ganz reinem Hydrat ausgingen. Dieses Verhalten ist beweisend dafür, daß das Hydrat II mit dem Hydrat I nicht identisch sein kann, da dieses so leicht krystallisierende Salze bildet

Acetyl-strychninolon.

1 g Strychninolon wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und die gelbe Lösung mit 10 ccm Acetylchlorid versetzt. Man kochte am eingeschliffenen Rückflußkühler 1 1/2 Stunden lang. Nach dieser Zeit hatte die anfangs reichliche Chlorwasserstoff-Entwicklung fast ganz aufgehört. Man dampfte die nunmehr farblose Lösung im Vakuum ein. Es hinterblieb ein farbloser Sirup, der allmählich zu krystallisieren anfing. Man löste ihn indessen in 5 ccm kochendem Methylalkohol auf. Beim Erkalten krystallisierte das Acetylderivat rasch in prächtigen Säulen mit flächenreichen Enden aus. Seine Menge betrug 0.85 g; doch konnten aus der Mutterlauge noch 0.1 g erhalten werden. Zur Analyse krystalliserte man die Substanz aus 20 Volumteilen heißem Methylalkohol um und trocknete sie im Vakuum bei 80° über Phosphorpentoxyd.

0.1377 g Sbst: 0.3485 g CO_2, 0.0687 g H_2O. — 0.1516 g Sbst.: 0.3827 g CO_2, 0.0746 g H_2O. — 0.1623 g Sbst.: 11.0 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{21}H_{20}O_4N_2$ (364). Ber. C 69.23, H 5.54, N 7.70.
Gef. » 69.03, 69.85, » 5.58, 5.51, » 7.66.

Die Substanz schmilzt bei 126—128° unter Aufschäumen. In Petroläther und Äther ist das Acetyl-strychninolon kaum löslich. Dagegen wird es von Alkohol, Essigester, Benzol, Aceton gelöst. Sehr leicht löst es sich in Chloroform und Eisessig, nur schwierig in Wasser. Konzentrierte Salzsäure nimmt die Substanz ohne Färbung leicht auf.

Strychninolonchlorid-hydrat.

0.6 g reines Strychninolon (Schmp. 230°, Drehung in Eisessig: $[\alpha]_D^{20} = -110°$) wurden in 10 ccm Chloroform in einer Stöpselflasche gelöst und bei 0° langsam unter Umschwenken mit 1 ccm Phosphoroxychlorid versetzt. Das Strychninolon reagierte sofort; zuerst entstand ein Niederschlag, der sich bald wieder löste. Die gelbliche Flüssigkeit blieb 2 Stunden bei 0° stehen. Zur Zerstörung des überschüssigen Phosphoroxychlorids versetzte man das Reaktionsgemisch mit 30 ccm Alkohol und dampfte die nunmehr wasserhelle, klare Flüssigkeit im Vakuum ein. Während des Eindampfens krystallisierte der neue Körper im Kolben in feinen Nadeln aus. Als 2/3 der Flüssigkeit verdampft waren, stellte man 1 1/2 Stunden in Eis, saugte dann ab und deckte mit Alkohol. Die Ausbeute betrug 0.4 g. Zur Analyse krystallisierte man das Produkt zweimal aus 60 Volumteilen absolutem Alkohol um. Beim schnellen Abkühlen schied sich die Substanz in feinen Nadeln wieder aus. Ihr Schmelzpunkt lag scharf bei 236°. Im Vakuum bei 105° getrocknet, veränderten sie ihr Gewicht nicht.

0.1388 g Sbst.: 0.3236 g CO_2, 0.0678 g H_2O. — 0.1788 g Sbst.: 0.0710 g AgCl.

$C_{19}H_{19}O_3N_2Cl$ (358.5). Ber. C 63.60, H 5.34, Cl 9.89.
Gef. » 63.59, » 5.46, » 9.82.

In heißem Wasser ist die Substanz nur schwer löslich und krystallisiert daraus in kleinen, sechseckigen Blättchen. Die wäßrige Lösung reagiert nicht mit Silbernitrat, enthält also keine Chlorionen. Sehr leicht löst sich das Produkt in Eisessig, Chloroform und Methylalkohol; auch von Aceton, Benzol, Essigester wird es gelöst, nicht aber von Äther und Petroläther. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es in der Hitze nur schwer aufgenommen.

---

385. Emil Abderhalden und L. E. Weber: Synthese von Polypeptiden. Derivate des *l*-Leucins.

[Aus dem Physiologischen Institut der Tierärztlichen Hochschule, Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1910.)

Die Polypeptide eignen sich in ganz hervorragendem Maße als Substrat zu Untersuchungen über die Wirkung der peptolytischen Fermente. Wendet man optisch-aktive Polypeptide an, dann läßt sich der Gang der Hydrolyse unter der Einwirkung einer Fermentlösung sehr leicht durch die Beobachtung der Änderung des ursprünglichen Drehungsvermögens feststellen. Werden komplizierter gebaute Polypeptide angewandt, dann läßt sich aus der Art der Drehungsänderung erkennen, in welcher Art das Substrat abgebaut wird. Ein Beispiel möge das eben Gesagte erläutern. Gehen wir von einem Tripeptid, z. B. *d*-Alanyl-glycyl-glycin, aus. Dieses dreht 31° nach rechts. Wird bei der Spaltung durch Fermente zuerst *d*-Alanin frei, dann muß das Drehungsvermögen der Lösung abnehmen, denn das entstehende Dipeptid Glycyl-glycin ist optisch-inaktiv. Wird dagegen zuerst Glykokoll abgespalten, dann erhalten wir *d*-Alanyl-glycin. Dieses dreht stärker nach rechts als das Ausgangsmaterial, nämlich + 50°. Der direkte Versuch hat ergeben, daß die peptolytischen Fermente der normalen Gewebe das genannte Tripeptid in der zuerst genannten Art abbauen. Dagegen wurde das Tripeptid von Preßsaft aus Carcinomzellen wiederholt in umgekehrter Weise gespalten. Es eröffnet sich hier ein weites Feld zu vergleichenden Untersuchungen über die Art der peptolytischen Zellfermente normaler und pathologisch veränderter Gewebe.

Damit dieses Gebiet erfolgreich bearbeitet werden kann, ist es notwendig, eine große Zahl von Polypeptiden aufzubauen, an deren Bau die in der Natur vorkommenden Aminosäuren beteiligt sind. Es ist notwendig, alle einzelnen Zwischenstufen, die zum Aufbau komplizierterer Polypeptide führen, genau zu kennen, damit man in der

Lage ist, aus der Art der Änderung des ursprünglichen Drehungsvermögens zu beurteilen, über welche Abbaustufen die Hydrolyse im einzelnen Fall führt.

Um Material zu diesen Studien zu gewinnen, haben wir folgende Polypeptide dargestellt: Glycyl-*l*-leucin, *l*-Leucyl-glycyl-*l*-leucin, Glycyl-*l*-leucyl-glycyl-*l*-leucin, *l*-Leucyl-glycyl-*l*-leucyl-glycyl-*l*-leucin. Von diesen Polypeptiden waren die beiden ersten schon bekannt.

Wir haben mit dieser Untersuchung noch ein anderes Problem in Angriff genommen. Es interessierte uns die Frage, welchen Einfluß die abwechselnde Einführung der Gruppen Glycyl und Leucyl auf das Drehungsvermögen hat. Die folgende Übersicht zeigt, daß nach Einführung von Glycyl die Linksdrehung in 10-prozentiger Salzsäure jedesmal ganz beträchtlich zunahm, während Leucyl im entgegengesetzten Sinne wirkte. Die Zahl der Beobachtungen ist noch zu klein, um Gesetzmäßigkeiten abzuleiten.

	Spezifische Drehung in 10-proz. Salzsäure
l-Leucin	— 15°
Glycyl-*l*-leucin	— 31°
l-Leucyl-glycyl-*l*-leucin	+ 6°
Glycyl-*l*-leucyl-glycyl-*l*-leucin	— 51°
l Leucyl-glycyl-*l*-leucyl-glycyl-*l*-leucin	— 14.5°

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial diente aus Isovaleraldehyd dargestelltes *d*,*l*-Leucin, das nach den Angaben von Emil Fischer über die Formylverbindung in seine beiden optisch-aktiven Komponenten zerlegt wurde. Die *l*-Komponente benutzten wir direkt zum Aufbau, indem wir sie mit Chloracetylchlorid kuppelten. Das *d*-Leucin diente zur Darstellung der *d*-Bromisocapronsäure. Wir machten hierbei wiederholt die Beobachtung, daß bei der Ausführung der Umwandlung des *d*-Leucins in die Bromsäure beim Zusatz des Broms ein krystallinisches Produkt ausfiel. Die Analyse ergab, daß das bromwasserstoffsaure Salz des Leucins auskrystallisiert war. Wiederholt traten bei der Destillation der *d*-Bromisocapronsäure insofern Schwierigkeiten auf, als ein Teil des erhaltenen Produktes 100° höher siedete als die normale Säure. Während der Destillation oder doch bald nachher trat Zersetzung ein, und dann zeigte das Produkt den richtigen Siedepunkt. Es ist uns nicht geglückt, die Natur dieses anormal siedenden Produktes aufzuklären. Es zeigte auffallenderweise eine ähnliche Drehung wie die normale Säure. Beim Zusatz von Ammoniak erhielten wir *d*-Leucin, das die richtige Drehung aufwies. Wir hatten

zunächst an ein Bromwasserstoff-Additionsprodukt gedacht, weil wir bei der Zersetzung Bromwasserstoff isolieren konnten. Seine Menge war jedoch zu gering. Eine Brombestimmung ergab, daß die hoch siedende Säure ein Atom Brom mehr enthält als die normale Säure. Es muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die gemachten Beobachtungen aufzuklären. Erwähnt sei noch, daß wir festgestellt haben, daß man die *d*-Bromisocapronsäure mehrere Tage aufbewahren kann, ohne daß das Drehungsvermögen zurückgeht. Das Gleiche gilt auch für die *d*-Brompropionsäure.

Glycyl-*l*-leucin[1]), $CH_2(NH_2).CO.NH.CH(C_4H_9).COOH$.

Chloracetyl-*l*-leucin.

6 g *l*-Leucin wurden in 46 ccm *n*-NaOH (1 Mol.) gelöst und bei niedriger Temperatur mit 10.2 g Chloracetylchlorid (2 Mol.) und 162 ccm *n*-NaOH (3.5 Mol.) gekuppelt. Beim Ansäuern mit 18 ccm 5-fachnormaler Salzsäure fiel das Kupplungsprodukt aus. Nicht unwesentliche Mengen sind noch mit Äther extrahierbar. Gesamtausbeute 7 g.

Für die Drehungsbestimmung wird die Substanz aus wenig Wasser umgelöst.

Die Substanz schmilzt bei 139—140° (korr.).

0.2106 g Sbst. in Alkohol gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 3.337 g Sie drehte das Natriumlicht — 0.66°. Spez. Gew. 0.805. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -13.1^0.$$

Glycyl-*l*-leucin.

10 g Chloracetyl-*l*-leucin wurden mit 100 ccm 25-proz. Ammoniak 4 Tage bei 37° aufbewahrt. Dann wurde im Vakuum eingedampft, in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol in der Hitze bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten krystallisierte das Dipeptid in Blättchen.

Das Produkt färbt sich gegen 240° (korr. 246°) braun und schmilzt unter Zersetzung gegen 250° (korr. 256°).

0.1190 g Sbst. wurden in 10-proz. Salzsäure gelöst. Das Gesamtgewicht der Lösung betrug 4.288 g. Spez. Gewicht 1.05. Die Lösung drehte im 1-dm-Rohr Natriumlicht 0.90° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -31^0.$$

Nach dem Eindampfen der Mutterlauge des Dipeptids und Ausziehen mit Wasser blieb ein Produkt zurück, welches sich in den

---

[1]) Emil Fischer und Josef Steingröver: Synthese von Polypeptiden. XXIX. Derivate des Leucins, *d*-Alanins und Glykokolls. Ann. d. Chem. **365**, 167 [1909].

gewöhnlichen Lösungsmitteln als fast unlöslich erwies. Es wurde gereinigt durch Suspendieren in kochendem Alkohol und Zugabe von wäßrigem Ammoniak, bis Lösung eintrat. Beim Verdampfen des Ammoniaks fiel das Produkt in Blättchen aus und zeigte einen Schmelzpunkt von 218° (korr. 223°).

Die Analyse gab folgende Werte.

0.1538 g Sbst.: 0.3010 g CO_2, 0.1156 g H_2O. — 0.1180 g Sbst.: 11.8 ccm N (22°, 758 mm).

C 53.38, N 8.41, N 11.4.

Es läßt sich keine gut stimmende Formel aus diesen Zahlen berechnen.

Mit Kupferoxyd gekocht, gibt das Produkt eine blaue Lösung. Es ist uns nicht gelungen, die Herkunft dieser Verbindung klarzustellen und ihre Zusammensetzung aufzuklären.

l-Leucyl-glycyl-*l*-leucin[1]),

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH_2).CO.NH.CH_2.CO.NH.CH(C_4H_9).COOH.$

d-*α*-Bromisocapronyl-glycyl-*l*-leucin.

3.5 g Glycyl-*l*-leucin wurden in 18.6 ccm *n*-NaOH (1 Mol.) gelöst und mit 4.8 g *d*-*α*-Bromisocapronylchlorid (1.2 Mol.) und 28 ccm *n*-NaOH (1.5 Mol.) gekuppelt. Beim Ansäuern mit 5 ccm 5-fachnormaler Salzsäure fiel das Kupplungsprodukt als Öl aus. Es wurde jedoch bei 12-stündigem Stehen in Kältemischung fest. Ausbeute 5 g. Es wurde mit Petroläther gewaschen und aus 50-proz. Alkohol umgelöst. Es krystallisierte in Nadeln. Das Produkt schmilzt bei 99° (korr. 101°).

Für die Analyse wurde bei 100° im Vakuumtrockenapparat über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1916 g Sbst. brauchten nach Kjeldahl 11.0 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

0.1705 g Sbst.: 0.2872 g CO_2, 0.1039 g H_2O. — 0.1553 g Sbst.: 0.0810 g AgBr.

$C_{14}H_{25}O_4N_2Br$ (365.2). Ber. C 46.03, H 6.85, N 7.7, Br 21.9.
Gef. » 45.94, » 6.81, » 8.0, » 22.2.

0.1936 g Sbst. wurden in absolutem Alkohol gelöst. Das Gesamtgewicht der Lösung betrug 5.839 g. Spez. Gewicht 0.82. Die Lösung drehte im 1-dm-Rohr Natriumlicht 0.86° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +30.4^\circ.$$

Die Substanz ist in Wasser schwer löslich, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester und Äther.

---

[1]) Vergl. Emil Fischer und Josef Steingröver, l. c.

l-Leucyl-glycyl-*l*-leucin.

10 g *d*-*α*-Bromisocapronyl-glycyl-*l*-leucin wurden in 100 ccm 25-proz. Ammoniaks gelöst und fünf Tage bei 37° aufbewahrt. Dann wurde unter Zusatz von Alkohol unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Das Abdampfen mit Alkohol wurde mehrmals wiederholt. Um das Bromammonium zu entfernen, haben wir das Produkt mit wenig Wasser ausgelaugt. Eine bessere Ausbeute erhält man, wenn die wäßrige Lösung mit Silbersulfat geschüttelt und das Bromammonium auf diesem Wege entfernt wird. Die Ausbeute beträgt im letzteren Falle 6 g. Das Produkt wird am besten durch Auflösen in kochendem ammoniakhaltigem Alkohol und Abkochen des Ammoniaks gereinigt. Dabei fällt das Tripeptid als körniges Pulver aus.

Das Tripeptid färbt sich gegen 240° braun und schmilzt bei 250—260° (korr. 256—266°) unter Zersetzung.

Für die Analyse wurde über Phosphorpentoxyd bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1042 g Sbst. brauchten nach Kjeldahl 10.6 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.
0.1537 g Sbst.: 0.3106 g CO_2, 0.1253 g H_2O.

$C_{14}H_{27}O_4N_3$ (301.3). Ber. C 55.81, H 9.04, N 13.9.
Gef. » 55.11, » 9.06, » 14.2.

0.3692 g Sbst. wurden in 10-prozentiger Salzsäure gelöst. Das Gesamtgewicht der Lösung betrug 10.524 g. Spez. Gewicht 1.02. Die Lösung drehte im 1-dm-Rohr Natriumlicht 0.22° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 6.0^0.$$

Glycyl-*l*-leucyl-glycyl-*l*-leucin,
$CH_2(NH_2).CO.NH.CH(C_4H_9).CO.NH.CH_2.CO.NH.CH(C_4H_9).COOH.$

Chloracetyl-*l*-leucyl-glycyl-*l*-leucin.

5 g *l*-Leucyl-glycyl-*l*-leucin wurden in 17 ccm *n*-NaOH gelöst (1 Mol.) und mit 3.7 g Chloracetylchlorid (2 Mol.) und 43 ccm *n*-NaOH (2.5 Mol.) gekuppelt. Nach dem Ansäuern mit 5 ccm 5-fachnormaler Salzsäure fällt ein Öl aus, welches beim Anreiben mit Äther sich in kleine Nadeln verwandelt. Es ist nicht gelungen, das Produkt, das äußerst hygroskopisch ist, umzukrystallisieren. Die Ausbeute betrug 3.5 g.

Für die Analyse wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1502 g Sbst. brauchten nach Kjeldahl 12.3 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.
0.1384 g Sbst.: 0.2563 g CO_2, 0.0954 g H_2O. — 0.1454 g Sbst.: 0.0564 g AgCl.

$C_{16}H_{28}O_5N_3Cl$ (377.9). Ber. C 50.86, H 7.42, N 11.4, Cl 9.4.
Gef. » 50.51, » 7.71, » 11.4, » 9.6.

0.1460 g Sbst. wurden in absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung, vom Gesamtgewicht 3.230 g und dem spez. Gewicht 0.803, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr 0.33° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -9.1^0.$$

Das Produkt ist sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform, etwas schwerer in Äther. Die Substanz hat keinen richtigen Schmelzpunkt, sondern wird von 70° an weich.

Glycyl-*l*-leucyl-glycyl-*l*-leucin.

3.0 g Chloracetyl-*l*-leucyl-glycyl-*l*-leucin wurden mit 30 ccm 25-prozentigen Ammoniaks 7 Tage bei 37° aufbewahrt. Die Lösung wurde dann unter Alkoholzusatz unter vermindertem Druck eingedampft. Es hinterblieb ein Sirup, der auch nach mehrmaligem Abdampfen mit Alkohol nicht fest wurde. Er wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst. Bald schied sich die größte Menge des Chlorammoniums ab. Nach längerem Stehen fiel auch das Tetrapeptid in Form eines körnigen Pulvers aus. Die Ausbeute war sehr gering. Sie wurde auch nicht besser, als wir die Amidierung mit flüssigem Ammoniak im eingeschlossenen Rohre vornahmen. Offenbar entstehen in größerer Menge ungesättigte Verbindungen.

Das Produkt wurde durch Auflösen in ammoniakhaltigem Alkohol gereinigt. Beim Verdunsten des Ammoniaks schied sich das Tetrapeptid als körniges Pulver aus. Im Capillarrohr rasch erhitzt, färbt sich die Substanz gegen 240° braun und schmilzt bei 250—251° (korr. 256—257°).

Die Substanz gibt eine sehr starke Biuret-Reaktion.

Für die Analyse wurde über Phosphorpentoxyd bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1430 g Sbst. brauchten nach Kjeldahl 15.9 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

I. 0.1409 g Sbst.: 0.2723 g CO_2, 0.1058 g H_2O. — II. 0.1539 g Sbst.: 0.3033 g CO_2, 0.1236 g H_2O. — III. 0.1214 g Sbst.: 0.2352 g CO_2, 0.0920 g H_2O.

			I.	II.	III.
$C_{16}H_{30}O_5N_4$ (358.4).	Ber. C 53.63.	Gef. C	52.71,	53.75,	52.84.
	» H 8.38.	» H	8.40,	8.98,	8.48.
	» N 15.7.	» N	15.6.		

0.1632 g Sbst. wurden in 10-prozentiger Salzsäure gelöst. Diese Lösung, vom Gesamtgewicht 7.230 g und vom spez. Gewicht 1.02, drehte Natriumlicht 1.19° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -51.0^0.$$

l-Leucyl-glycyl-*l*-leucyl-glycyl-*l*-leucin,
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH_2).CO.NH.CH_2.CO.NH.CH(C_4H_9).CO$
$.NH.CH_2.CO.NH.CH(C_4H_9).COOH$.

4.3 g Glycyl-*l*-leucyl-glycyl-*l*-leucin wurden in 12 ccm *n*-NaOH (1 Mol.) gelöst und mit 4 g *d*-α-Bromisocapronylchlorid (1.5 Mol.) und 24 ccm *n*-NaOH (2 Mol.) gekuppelt. Beim Ansäuern mit 5 ccm 5-*n*. Salzsäure fiel das Kupplungsprodukt ölig aus. Da es nicht fest zu erhalten war, wurde es sofort in 30 ccm 25-proz. Ammoniaks gelöst und 7 Tage bei 37° aufbewahrt. Die filtrierte Lösung wurde unter Alkoholzusatz eingedampft. Nach mehrmaligem Abdampfen wurde es allmählich zum Teil fest. Es empfiehlt sich auch hier, das Bromammonium mit Silbersulfat zu entfernen. Beim Umlösen des Pentapeptids aus ammoniakhaltigem Alkohol und Verdampfen des Ammoniaks wird das Pentapeptid als krystallinisches Pulver gefällt. Die Ausbeute ist auch in diesem Falle infolge Bildung ungesättigter Verbindungen schlecht. Im Capillarrohr erhitzt, wird die Substanz gegen 210° braun und schmilzt unter Zersetzung zwischen 250—260° (korr. 256—266°).

0.1372 g Sbst. brauchten nach Kjeldahl 14.7 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.
0.1396 g Sbst.: 0.2845 g CO_2, 0.1134 g H_2O.

$C_{22}H_{41}O_6N_5$ (471.5). Ber. C 55.58, H 9.08, N 15.0.
Gef. » 56.05, » 8.70, » 14.8.

0.0998 g Sbst. wurden in 10-prozentiger Salzsäure gelöst. Die Lösung, vom Gesamtgewicht 3.561 g und vom spez. Gewicht 1.08, drehte im $2^1/_2$-dcm-Rohr das Natriumlicht 0.11° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -14.5^0.$$

---

386. Emil Abderhalden und Paul Hirsch: Synthese von Polypeptiden. Derivate des Isoleucins. III.

[Aus dem Physiologischen Institut der Tierärztlichen Hochschule, Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1910.)

In Verfolgung der in den früheren Mitteilungen geschilderten Ziele haben wir einige weitere Isoleucin enthaltende Polypeptide dargestellt. Wir gingen zunächst von dem in der ersten Mitteilung[1]) beschriebenen *l*-Leucyl-*d*-isoleucin aus. Wir erhielten ein Präparat, das ein wesentlich besseres Drehungsvermögen zeigte als das früher erhaltene.

---

[1]) Emil Abderhalden, Paul Hirsch und Josef Schuler: Synthese von Polypeptiden: Derivate des Isoleucins, diese Berichte 42, 3394 [1909].

Zur optischen Bestimmung wurden 0.1182 g *l*-Leucyl-*d*-isoleucin in *n*-Salzsäure gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 3.9852 g. $d^{20} = 1.020$. Abgelesene Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und filtriertem Gasglühlicht 0.7° nach rechts.

Mithin $[\alpha]_D^{20} = +25.68°$ ($\pm 0.2°$) gegen $+20.17°$ ($\pm 0.2°$) des früheren Präparates.

Es wurde auch die spezifische Drehung in Wasser bestimmt, um Vergleichswerte zu der Spaltung mit Hefepreßsaft zu erhalten.

0.1338 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 7.6282 g. $d^{20} = 1.0045$. Abgelesene Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und filtriertem Gasglühlicht 0.32° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +18.13° \ (\pm 0.2°).$$

Das Dipeptid gibt keine Biuret-Reaktion. Sein Geschmack ist bitter.

Das *l*-Leucyl-*d*-isoleucin diente zur Darstellung des *l*-Leucyl-*d*-isoleucinanhydrids.

l-Leucyl-*d*-isoleucin-anhydrid,

$$(CH_3)_2CH.CH_2.\underset{\underset{CO.NH.CH.CH(CH_3).C_2H_5}{|}}{CH}.NH.CO$$

1 g *l*-Leucyl-*d*-isoleucin wurde in 20 ccm Methylalkohol gelöst und zur Veresterung Salzsäuregas eingeleitet. Beim Stehen im Eisschrank schieden sich keine Krystalle von *l*-Leucyl-*d*-isoleucinmethylester-chlorhydrat ab. Die Isolierung des Esters wurde unterlassen. Die alkoholische Lösung wurde unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand noch 2-mal mit Methylalkohol zur Trockne verdampft. In die methylalkoholische Lösung des Rückstandes wurde nun trocknes, gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Beim Stehen im Brutschrank schied sich das Anhydrid in feinen Nädelchen ab. Das Anhydrid wurde abgesaugt, die Mutterlauge bis zur weiteren Krystallabscheidung eingedunstet. Die abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt. Dieser Prozeß wurde mehrmals wiederholt. Auf diese Weise gelang es, 0.7 g Rohprodukt zu erhalten.

Umkrystallisiert wurde aus der 300—400-fachen Menge Essigäther. Das Anhydrid ist in Eisessig und Alkohol leicht löslich, schwerer in Wasser, Äther und Essigäther.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 291° (korr.), nachdem es bei 250° zu sintern begann.

0.1203 g Sbst. (über P_2O_5 getrocknet): 0.2820 g CO_2, 0.1055 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O_2N_2$. Ber. C 63.66, H 9.80.
Gef. » 63.93, » 9.81.

Zur optischen Bestimmung wurde in Eisessig gelöst.

0.0054 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.3520 g. $d^{20} = 1.0133$. Abgelesene Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $-0.07°$ mittlerer Mittelwert.

$$[\alpha]_D^{20} = -35.76° \ (\pm 0.2°).$$

Wir haben ferner das Tripeptid d-Alanyl-l-leucyl-d-isoleucin und das Tetrapeptid Glycyl-d-alanyl-l-leucyl-d-isoleucin dargestellt.

d-Alanyl-l-leucyl-d-isoleucin.

$CH_3.CH(NH_2).CO.NH.CH(CH_3)_2.CO.NH.CH(CH_3).CH(CH_3)_2.H_2O$.

d-α-Brompropionyl-l-leucyl-d-isoleucin.

$CH_3.CHBr.CO.NH.CH(CH_3)_2.CO.NH.CH(CH_3).CH(CH_3)_2.H_2O$.

6.5 g d-Leucyl-d-isoleucin (1 Mol.) wurden in 25 ccm n-Natronlauge (1 Mol.) gelöst. Abwechselnd wurden hierzu 6 g d-Brompropionylchlorid (1.2 Mol.) und 45 ccm n-Natronlauge unter Eiskühlung zugegeben. Nach Ansäuern mit 10 ccm 1-nichtnormaler Salzsäure fiel der Bromkörper fast quantitativ aus. Durch Ausziehen der Mutterlauge und Fällen der Ätherauszüge mit Petroläther konnte die Ausbeute noch verbessert werden. Sie betrug 7.1 g = 80%.

Umkrystallisiert wurde aus 50-prozentigem Alkohol (1.5 g Substanz in 30 ccm Lösungsmittel).

Der Bromkörper ist in Wasser sowohl sehr leicht, in verdünntem Alkohol, Methylalkohol, Essigäther, Äther sehr leicht löslich, in Chloroform leicht löslich, in Benzol löslich und in Petroläther unlöslich.

Das d-α-Brompropionyl-l-leucyl-d-isoleucin sintert beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei 155° und ist bei 160° (korr.) zur Gelbfärbung geschmolzen.

0.1544 g Sbst. über P_2O_5 getrocknet, 0.2873 g CO_2, 0.1000 g H_2O.

$C_{15}H_{27}O_4N_2Br$. Ber. C 47.61. H 8.32.

Gef. » 47.21. » 7.22.

---

[1] Bei der Darstellung der d-Brompropionsäure aus d-Lactat bekommt man hydrolysierbare Produkte. Sie lassen sich von reiner 50° höheren Siedepunkt als die reine Brompropionsäure. Sie destillieren zwar mitunter über, aber sie sind jedoch nicht in der Vorlage.

In der mit Bisaiper Luft gefüllten Vorlage des zur Vakuumverdampfung dienenden Wohl-Lessnerschen Apparates konnte einmal Kondensation von Stickstoff beobachtet werden. Wir geben diese Beobachtungen hier an, da sie eine an Lösungsgemisch bei hohem Vakuum angestellt wurden, ihre Art auch bei Temperaturen erhalten hat. Auch beim Inlecitin beobachteten wir bei der Darstellung der α-Brom-β-methyl-buttyrylgruppenhaltige hydrolysierbare Produkte. Vergl. hierzu auch die Beobachtungen von Bergl, Abderhalden und L. E. Wolbert Synthese von Polypeptiden. Derivate des Phenylalanins. Bose Berichte 48, 2481—2487 [1915].

Zur optischen Bestimmung wurde in absolutem Alkohol gelöst.

0.1312 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 5.6948 g. $d^{20} = 0.7985$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und filtriertem Gasglühlicht 0.43 nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -23.37^0 \ (\pm 0.2^0).$$

d-Alanyl-*l*-leucyl-*d*-isoleucin.

7.5 g *d*-*α*-Brompropionyl-*l*-leucyl-*d*-isoleucin wurden mit 100 ccm 25-prozentigem Ammoniak 7 Tage bei 37.5° stehen gelassen. Die Lösung wurde alsdann unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Wieder in Wasser gelöst, wurde sie eingeengt und das sich abscheidende Tripeptid abgesaugt. Auf diese Weise wurden 3.6 g Tripeptid erhalten.

Die Mutterlauge, enthaltend Tripeptid und Bromammonium, wurde zur Entfernung des letzteren mit Silbersulfat geschüttelt und die Schwefelsäure quantitativ mit Barythydrat entfernt. Es gelang auf diese Weise, noch 0.4 g Tripeptid zu erhalten. Gesamtausbeute 4 g.

Umkrystallisiert wurde das Tripeptid aus absolutem Alkohol, dem ca. 10 ccm 25-prozentiges Ammoniak zugesetzt waren. Beim Abdunsten des Ammoniaks schied sich das Tripeptid in kleinen Nädelchen ab.

Das Tripeptid ist in absolutem Alkohol und in Methylalkohol schwer löslich, in Wasser, Essigäther, Chloroform und Benzol sehr schwer löslich, in Äther und Petroläther unlöslich.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 245° (korr.), nachdem es bei 231° sinterte. Es schmilzt unter Bräunung und Zersetzung.

0.1283 g Sbst. (über P_2O_5 getrocknet): 0.2649 g CO_2, 0.1021 g H_2O. — 0.1731 g Sbst.: 20.1 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{15}H_{28}O_4N_3$. Ber. C 57.20, H 8.91, N 13.40.
Gef. » 56.31, » 8.90, » 13.32.

Zur optischen Bestimmung wurde das Tripeptid in *n*-Salzsäure und in *n*-Natronlauge gelöst.

In *n*-Salzsäure:

0.1426 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 7.3046 g. $d^{20} = 1.2760$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und filtriertem Gasglühlicht 0.62° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -24.89^0 \ (\pm 0.2^0).$$

In *n*-Natronlauge:

0.1344 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 7.5304 g. $d^{20} = 1.0420$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und filtriertem Gasglühlicht 0.85° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -45.72^0 \ (\pm 0.2^0).$$

Auch wurde die spezifische Drehung des Körpers in wäßriger Lösung bestimmt, doch macht diese Bestimmung keinen allzu großen Anspruch auf

Genauigkeit, weil das Tripeptid in Wasser nur sehr schwer löslich ist und daher nur eine sehr verdünnte Lösung untersucht werden konnte.

0.0226 g Sbst. Gesamtgewicht 15.9562 g. $d^{20} = 1.0835$. Abgelesene Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° und filtriertem Gasglühlicht 0.13° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -9.12^\circ.$$

Das Tripeptid gibt die Biuret-Reaktion (violette Färbung). Es ist zuerst geschmacklos, hat jedoch einen bitteren Nachgeschmack. Seine Schwerlöslichkeit in Wasser erschwert die Geschmacksprobe.

Kupfersalz des *d*-Alanyl-*l*-leucyl-*d*-isoleucins, $(C_{15}H_{27}O_4N_3)_2.Cu$. 0 2 g Tripeptid wurden mit überschüssigem Kupferoxyd in Aufschlämmung gekocht.

Das dunkelviolett gefärbte Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

0.0678 g Sbst. (über P_2O_5 bei 140° getrocknet): 0.0078 g CuO.

$(C_{15}H_{27}O_4N_3)_2Cu$. Ber. Cu 9.21. Gef. Cu 9.19.

Glycyl-*d*-alanyl-*l*-leucyl-*d*-isoleucin,
$CH_2(NH_2).CO.NH.CH(CH_3).CO.NH.CH(C_4H_9).CO.NH.$
$CH(COOH).CH(CH_3).C_2H_5$.

Chloracetyl-*d*-alanyl-*l*-leucyl-*d*-isoleucin,
$CH_2Cl.CO.NH.CH(CH_3).CO.NH.CH(C_4H_9).CO.NH.$
$CH(COOH).CH(CH_3).C_2H_5$.

2.4 g *d*-Alanyl-*l*-leucyl-*d*-isoleucin (1 Mol.) wurden in 7.9 ccm *n*-Natronlauge gelöst. Zur Kupplung wurden angewandt 1.4 g Chloracetylchlorid (1.5 Mol.), in 4 ccm absolutem Äther gelöst, und 7.9 ccm *n*-Natronlauge. Der Chlorkörper wurde mit viel Äther ausgeschüttelt, die Ätherauszüge im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde zweimal mit Petroläther eingedampft. Hierauf wurde der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Zu dem heißen Filtrat wurde Wasser bis zur bleibenden Trübung zugegeben. Beim langsamen Eindunsten auf dem Wasserbade schied sich das Chloracetyl-*d*-alanyl-*l*-leucyl-*d*-isoleucin in kleinen Nädelchen aus.

Die Ausbeute an umkrystallisiertem Produkt betrug 2.9 g = 75 %.

Der Körper ist in absolutem Alkohol sehr leicht löslich, in Äther und Essigäther löslich (aus Essigäther scheidet er sich beim Erkalten ölig ab), in Wasser ziemlich schwer löslich, in Petroläther unlöslich. Er sintert bei 189° und ist bei 197° (korr.) klar geschmolzen.

0.1241 g Sbst. (über P_2O_5 getrocknet): 0.2371 g CO_2, 0.0860 g H_2O. — 0.1560 g Sbst.: 14.5 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{17}H_{30}N_3O_5Cl$. Ber. C 52.11, H 7.66, N 10.73.
Gef. » 52.10, » 7.75, » 10.74.

Zur optischen Bestimmung wurde in absolutem Alkohol gelöst.

0.1912 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 5.8051 g. $d^{20} = 0.8106$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und filtriertem Gasglühlicht 1.44° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -54.83^\circ \ (\pm 0.2^\circ).$$

Glycyl-*d*-alanyl-*l*-leucyl-*d*-isoleucin.

1.7 g Chloracetyl-*d*-alanyl-*l*-leucyl-*d*-isoleucin wurden mit 50 ccm 25-prozentigem Ammoniak 8 Tage bei 37.5° aufbewahrt. Die Lösung wurde hierauf im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand noch dreimal mit absolutem Alkohol eingedampft. Schließlich wurde er mit absolutem Alkohol aus dem Kolben gespült und abgesaugt. Der abgenutschte Rückstand wurde mit 5 ccm Wasser zerrieben. Auf diese Weise gelang es, 1 g vollständig chlorammoniumfreies Tetrapeptid zu erhalten.

Die alkoholische Mutterlauge sowie die wäßrige Mutterlauge, die von dem Anreiben des noch unreinen Tetrapeptides herrührte, wurde eingedampft. Der Rückstand, Tetrapeptid und Chlorammonium enthaltend, wurde mit Silbersulfat behandelt, um das Chlorammonium zu entfernen. Die Ausbeute an nicht umkrystallisiertem chlorfreiem Produkt betrug 1.1 g.

Das Tetrapeptid ist in Alkohol sowie Methylalkohol schwer löslich, in Wasser ziemlich schwer, in verdünntem Alkohol löslich, in Essigäther, Chloroform, Benzol schwer, in Äther und Petroläther unlöslich.

Um das Tetrapeptid umzukrystallisieren, haben wir es in 30 ccm absolutem Alkohol, dem 6 ccm 25-prozentiges Ammoniak zugesetzt waren, gelöst. Beim Abdunsten des Ammoniaks auf dem Wasserbade schied sich das Tetrapeptid krystallinisch ab.

Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert der Körper bei 231°; er beginnt bei 247° zu schmelzen und ist bei 251° (korr.) unter Bräunung und Zersetzung geschmolzen.

0.1398 g Sbst. (bei 140° über P_2O_5 getrocknet): 0.2754 g CO_2, 0.1092 g H_2O. — 0.1457 g Sbst.: 18.9 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{17}H_{32}N_4O_5$. Ber. C 54.84, H 8.60, N 15.05.
Gef. » 53.72, » 8.68, » 15.08.

Trotzdem die Analyse für den Kohlenstoff keinen gut stimmenden Wert ergab, halten wir das Präparat doch für ganz rein. Wir hatten bei leucinhaltigen Polypeptiden bei der Analyse fast immer Schwierigkeiten. Leider reichte die Substanz nicht zur Wiederholung der Analyse aus.

Zur optischen Bestimmung wurde das Tetrapeptid in *n*-Salzsäure und in *n*-Natronlauge gelöst.

In *n*-Salzsäure:

0.0726 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 7.6334 g. $d^{20} = 1.0160$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und filtriertem Gasglühlicht 0.78° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -80.59^\circ \ (\pm 0.2^\circ).$$

In *n*-Natronlauge:

0.0856 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 7.8836 g. $d^{20} = 1.0450$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und filtriertem Gasglühlicht 0.89° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -78.44^\circ \ (\pm 0.2^\circ).$$

Das Tetrapeptid gibt ausgesprochene Biuret-Reaktion. Die Geschmacksprobe ist infolge seiner Schwerlöslichkeit erschwert. Es erzeugt nach einiger Zeit bitteren Nachgeschmack.

Kupfersalz des Glycyl-*d*-alanyl-*l*-leucyl-*d*-isoleucins, $(C_{17}H_{31}N_4O_5)_2Cu$. 0.2 g Tetrapeptid wurden mit Kupferoxyd-Aufschlämmung im Überschuß gekocht.

Das blaugefärbte Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

0.0762 g Sbst. (bei 140° über P_2O_5 getrocknet): 0.0074 g CuO.

$(C_{17}H_{31}N_4O_5)_2Cu$. Ber. Cu 8.10. Gef. Cu 7.75.

---

387. Theodor Curtius und August Bockmühl: Zur Kenntnis des 5-Oxy-1.2.3-triazols.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

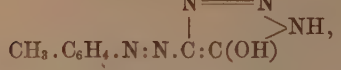
(Eingegangen am 11. August 1910.)

5-Oxy-1.2.3-triazol (5-Triazolon) wurde zuerst von Curtius und Thompson[1]) dargestellt durch Umlagerung von Diazoacetamid mit Alkalien:

Kurz darauf haben Dimroth und Aickelin[2]) die gleiche Verbindung aus 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäureester durch Entfernung der Phenylgruppe gewonnen und in Form des bereits von

[1]) Diese Berichte **39**, 4140 [1906]. [2]) Diese Berichte **39**, 4390 [1906].

Curtius und Thompson[1]) beschriebenen 4-Azotoluol-5-oxytriazols,



isoliert.

Da Curtius und Thompson das freie 5-Oxytriazol nur in geringer Menge erhalten hatten, haben wir die Verbindung auf dem so einfachen Wege der Umlagerung von Diazoacetamid mit Alkali nochmals dargestellt; von einer umfassenden Untersuchung, die wir ursprünglich beabsichtigt hatten, mußten wir dabei aber doch Abstand nehmen, da die Gewinnung größerer Mengen Diazoacetamid mit Schwierigkeiten verbunden ist[2]). Neuestens hat auch Dimroth[3]) die Eigenschaften des 5-Oxytriazols, das nach seinem Verfahren durch Abbau der Phenyltriazoloncarbonsäure bereitet war, näher beschrieben. Wir wollen, um das Gebiet der schönen Arbeiten von Dimroth nicht zu berühren, unsere Untersuchungen über die Stammsubstanz der 5-Oxytriazole nicht weiter fortsetzen und teilen deshalb hier die bisher gewonnenen Resultate mit.

5-Oxytriazol zeigt das Verhalten einer einbasischen Säure, die sich mit Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator glatt titrieren läßt; außer dem so entstehenden, gut krystallisierenden Kaliumsalz, $C_2H_2N_3(OK)$, wurde noch durch Einwirkung von Hydrazinhydrat das in prachtvollen Nadeln krystallisierende 5-Oxytriazol-diammonium, $C_2H_2N_3(ON_2H_5)$, dargestellt.

Demgegenüber ist das Verhalten des Körpers gegen Ammoniak ein unerwartetes; es gelingt überhaupt nicht, ein Ammoniumsalz zu erhalten. Beim wiederholten Eindunsten einer Lösung des 5-Oxytriazols mit wäßrigem Ammoniak im Vakuum hinterblieb eine weiße, krystallinische Substanz, welche bei der Analyse aber wiederum auf das freie Oxytriazol stimmende Werte lieferte. Bemerkenswert ist, daß Dimroth[4]) das entsprechende Ammoniumsalz des 1-Phenyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylesters als beständige Verbindung erhielt. Da bei der Einwirkung von Ammoniak auf 5-Oxytriazol der Schmelzpunkt der entstehenden, ammoniumfreien Substanz aber wesentlich sinkt, glaubten wir anfangs das Produkt als die tautomere Form der Verbindung ansprechen zu sollen, eine Annahme, welche sich nach

[1]) Diese Berichte **39**, 4141 [1906].

[2]) Vergl. Curtius, Darapsky und Bockmühl, diese Berichte **41**, 349 [1908].

[3]) Ann. d. Chem. **373**, 352 [1910].

[4]) Ann. d. Chem. **335**, 61 [1904].

den neuesten Darlegungen von Dimroth[1]) wohl nicht mehr aufrecht erhalten läßt.

Daß sich 5-Oxytriazol auch mit Salzsäure zu einem beständigen Salze vereinigt, befremdet weniger, da Curtius und Thompson[2]) schon gefunden haben, daß selbst 5-Oxytriazol-1-essigsäure ein krystallinisches Chlorhydrat vom Schmp. 151° liefert.

Auf die große Beständigkeit des 5-Oxytriazols gegen Alkalien haben dieselben Autoren bereits hingewiesen[3]); wir konnten ihre Beobachtungen dahin erweitern, daß sogar schmelzendes Kali die Verbindung kaum angreift. Die gelöste Schmelze gab nämlich mit Kaliumnitrit und Essigsäure eine tief blaurote Färbung; letztere ist offenbar auf die Bildung des Kaliumsalzes eines 4-Nitroso-5-oxytriazols zurückzuführen, das gleich dem früher beschriebenen 4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acetamid-ammonium[4]) gegen Essigsäure beständig ist. Diese 4-Oximido-5-triazolon benannte Verbindung ist inzwischen von Dimroth[5]) dargestellt worden.

Besonders bemerkenswert ist ferner das Verhalten des 5-Oxytriazols gegen Brom. Bereits Curtius und Thompson[6]) hatten durch Einwirkung von Bromwasser auf 5-Oxytriazol-1-acetamid-ammonium, ohne daß sich dabei Stickstoff entwickelte, eine beständige, schön krystallisierende Bromverbindung vom Schmp. 151° erhalten; letztere wurde von Curtius und Welde[7]) näher untersucht und als 4-Dibrom-5-triazolon-1-acetamid, $\begin{array}{l} N{=}{=}{=}N \\ | \qquad\quad >N.CH_2.CO.NH_2 \\ CBr_2.CO \end{array}$, beschrieben. Dieses zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Stickstoff-Entwicklung in Ammoniak, Glycin und Dibrom-glykolsäure bezw. Bromwasserstoff und Oxalsäure. Demgegenüber haben wir gefunden, daß eine wäßrige Lösung von 5-Oxytriazol auf Zusatz von Bromwasser sofort unter lebhafter Gasentwicklung aufschäumt, und zwar werden auch hier nahezu vier Atome Brom auf ein Molekül Oxytriazol verbraucht. Bei genauerer Untersuchung des über Kalilauge aufgefangenen Gases wurde festgestellt, daß dasselbe aus einem Gemenge von 1 Mol. Stickstoff und 1 Mol. Kohlenoxyd besteht.

Warum bei der Einwirkung von Brom auf das einfache Molekül des 5-Oxytriazols die jedenfalls auch hier zunächst entstehende Dibrom-glykolsäure Kohlenoxyd liefert, ist nur dann verständlich, wenn

---

[1]) Ann. d. Chem. **373**, 336 [1910].
[2]) Diese Berichte **39**, 3408 [1906]. [3]) Diese Berichte **39**, 4142 [1906].
[4]) Curtius und Welde, diese Berichte **40**, 1199 [1907].
[5]) Ann. d. Chem. **373**, 353 [1910]. [6]) Diese Berichte **39**, 1387 [1906].
[7]) Diese Berichte **40**, 1200 [1907]; **43**, 857 [1910].

man annimmt, daß die aus ihr sich bildende Oxalsäure bei der hier sehr gewaltsam verlaufenden Reaktion vollständig zerfällt.

Experimentelles.

5-Oxy-1.2.3-triazol, $\begin{array}{l} N{=}{=}{=}N \\ | \qquad\quad >NH. \\ CH{:}C(OH) \end{array}$

8.5 g reines, aus absolutem Alkohol umkrystallisiertes Diazoacetamid ($^1/_{10}$ Mol.) wurden durch halbstündiges Digerieren mit 200 ccm 1.0-*n*. Barytwasser auf dem Wasserbad nach den Angaben von Curtius und Thompson[1]) in 5-Oxytriazol übergeführt. Die Ausbeute betrug 6 g, entsprechend 71 % der Theorie. Die Substanz zeigte die beschriebenen Eigenschaften. Reines 5-Oxytriazol ist gegen starke Alkalien auch beim Kochen beständig, während unreines dabei Ammoniak entwickelt; sogar die Schmelze mit Kali gibt, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Nitrit und Essigsäure noch die violette Färbung des 4-Nitroso-5-oxytriazol-kaliums. Vor der Flamme erhitzt, verpufft 5-Oxytriazol wie Schießpulver. In Benzol, Chloroform, Essigester und Pyridin ist die Substanz unlöslich. Die Angaben über den Schmelzpunkt weichen von einander ab; Curtius und Thompson[2]) fanden 135°, Dimroth[3]) neuerdings 130°, wir beobachteten als höchsten Schmp. 129°. Da Curtius und Thompson seinerzeit nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt hatten, haben wir die Verbindung nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol und Trocknen im Vakuum nochmals völlig analysiert. Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

0.2203 g Sbst.: 0.2262 g CO_2, 0.0635 g H_2O. — 0.1461 g Sbst.: 64 ccm N (19°, 753 mm). — 0.1331 g Sbst.: 57.5 ccm N (20°, 757 mm). — 0.1192 g Sbst.: 52.5 ccm N (22°, 753 mm).

$C_2H_3ON_3$ (85). Ber. C 28.22, H 3.55, N 49.42.
Gef. » 28.00, » 3.22, » 49.66, 49.01, 49.15.

Bestimmung der Basizität durch Titration:

0.1128 g Sbst. verbrauchten 13.1 ccm 0.1-*n*. KOH (Indicator: Phenolphthalein).

$C_2H_3ON_3$ (85). Ber. K 0.0519 g. Gef. K 0.0513 g.

Beim Eindunsten der Lösung hinterblieb das Kaliumsalz, $C_2H_2N_3(OK)$, als weiße, krystallinische Masse.

---

[1]) Diese Berichte **39**, 4141 [1906]. [2]) Diese Berichte **39**, 4142 [1906].
[3]) Ann. d. Chem. **373**, 352 [1910].

5-Oxytriazol-diammonium, $C_2H_2N_3(ON_2H_5)$.

5-Oxytriazol wurde in Hydrazinhydrat unter gelindem Erwärmen gelöst und das überschüssige Hydrazin durch Verdunsten im Vakuum entfernt. Die so erhaltene, strahlig-krystallinische Masse war in warmem Alkohol leich löslich; beim Erkalten schied sich das Diammoniumsalz in schönen Nadeln wieder ab, die bei 117° schmolzen.

0.0847 g Sbst.: 43.4 ccm N (13°, 755 mm).

$C_2H_7ON_5$ (117). Ber. N 59.82. Gef. N 59.87.

5-Oxy-triazol und Ammoniak.

Reines 5-Oxytriazol vom Schmp. 129° zieht beim Aufbewahren an der Luft keine Feuchtigkeit an. Löst man es auf einem Objektträger in Ammoniakwasser und verdunstet im Vakuum zur Trockne, so hinterbleiben tafelförmige Kryställchen, welche in einer amorphen, durchsichtigen Schicht eingebettet liegen. Nimmt man das Präparat aus dem Exsiccator, so beobachtet man, wie diese amorphe Masse alsbald sich in prächtige, anisotrope, radial angeordnete Nädelchen innerhalb weniger Minuten vollständig umwandelt.

Eine größere Menge 5-Oxytriazol wurde mit wäßrigem Ammoniak wiederholt zur Trockne verdunstet. Das nach mehrtägigem Aufbewahren im Vakuumexsiccator aus einer strahlig-krystallinischen Masse bestehende Produkt schmolz schon gegen 95° und war deutlich hygroskopisch, gab aber bei der Analyse die Zahlen des unveränderten Oxytriazols.

0.0758 g Sbst.: 32.3 ccm N (13°, 753 mm). — 0.1231 g Sbst.: 54.5 ccm N (21°, 753 mm).

$C_2H_3ON_3$ (85). Ber. N 49.42. Gef. N 49.66, 49.65.

Das Präparat wurde wieder in Ammoniakwasser gelöst, von neuem zur Trockne verdampft und nunmehr bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsiccator aufbewahrt; dazu waren mehr als sechs Wochen erforderlich. Die Substanz zeigte wiederum die Zusammensetzung des ammoniumfreien Oxytriazols, schmolz aber nunmehr bei 123°.

0.1516 g Sbst.: 67.2 ccm N (22°, 750 mm).

$C_2H_3ON_3$ (85). Ber. N 49.42. Gef. N 49.27.

Beim Aufbewahren an der Luft nahm das Gewicht wieder etwas zu und der Schmelzpunkt ab; nach 3 Tagen schmolz die Substanz bei 112°, nach 6 Tagen bereits gegen 90°.

Einwirkung von Brom auf 5-Oxy-triazol.

5-Oxytriazol wurde in wenig Wasser gelöst und zu der klaren Lösung tropfenweise Bromwasser hinzugefügt, wobei jedesmal heftige Gasentwicklung unter sofortigem Verschwinden der braunroten Farbe eintrat. Dies wurde so lange fortgesetzt, bis sich kein Gas mehr entwickelte und der erste überschüssige Tropfen Bromwasser die Flüssigkeit gelb färbte.

0.1158 g Sbst. verbrauchten 13 ccm Bromwasser, das auf 0.1-*n*. Jodlösung eingestellt war, entsprechend 0.4261 g Br.

Ber. für 4 Atome Brom: Br 0.4355 g. Gef. Br 0.4261 g.

Das entweichende Gas wurde über Kalilauge aufgefangen; seine Menge betrug, auf Stickstoff berechnet, 63.88 %, während der Gesamtgehalt des Stickstoffs im Oxytriazol nur 49.42 % beträgt. Das Gas wurde daher bei einem zweiten Versuch in eine Hempelsche Bürette übergeführt und zuerst nochmals in einer mit Kalilauge, dann in einer mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefüllten Absorptionspipette geschüttelt; während die Kalilauge nichts mehr absorbierte, lösten sich in der Kupferchlorürlösung beträchtliche Mengen auf; das Gas enthielt somit neben Stickstoff Kohlenoxyd.

0.1496 g Sbst.: 47.6 ccm N, 37 ccm CO (20°, 754 mm).

$C_2H_3ON_3$ (85). Ber. 1 Mol. N 32.95, 1 Mol. CO 32 92.
Gef. » » 35.95, » » 27.93.

Die mit Brom behandelte wäßrige Lösung des 5-Oxytriazols, die einen äußerst stechenden Geruch zeigte, wurde destilliert; dabei gingen auch Spuren eines festen Körpers über, der sich an den kalten Teilen des Kühlers in weißen Krystallen absetzte. Das wäßrige Destillat blieb auf Zusatz von Silbernitratlösung klar, erst nach dem Hinzufügen von Ammoniak entstanden geringe Mengen eines gelben Niederschlages, in dem qualitativ Stickstoff nachgewiesen wurde. Die rückständige Flüssigkeit wurde zuerst auf dem Wasserbad, sodann im Vakuum eingedampft; dabei hinterblieb eine geringe Menge einer gallertartigen Masse. Diese gab, in Wasser gelöst, mit Natronlauge Ammoniak, sowie nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat einen Niederschlag von Bromsilber und enthielt somit Bromammonium.

Umwandlung von Diazoacetamid in 5-Oxy-triazol als Vorlesungsversuch.

0.3 g frisches Diazoacetamid werden in 30 ccm kaltem Wasser durch Umschwenken gelöst. Die Hälfte der Lösung wird in einem Kölbchen mit einigen Tropfen Natronlauge einige Augenblicke aufgekocht, wobei kaum Farbänderung eintritt, und wieder abgekühlt. Beide Flüssigkeiten werden in je einen kleineren, oben offenen Zylinder gegossen und neben einander gestellt. 0.5 g frisch bereitetes *p*-Diazotoluolsulfat wird in 50 ccm Wasser gelöst und diese Lösung auf beide Zylinder verteilt: Die Diazoacetamidlösung schäumt heftig von Stickstoff auf und wird farblos; die alkalische Flüssigkeit im anderen Zylinder färbt sich tief dunkelgelb und scheidet, besonders auf Zusatz von Essigsäure, reichliche Mengen des prächtig gelben 4-Azotoluol-5-oxytriazols[1]) ab.

[1]) Curtius und Thompson, diese Berichte **39**, 4141 [1906].

388. Theodor Curtius und Thomas Callan: Über Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. August 1910.)

Durch neuere Untersuchungen von Curtius und seinen Mitarbeitern ist nachstehende Reihe von Diazoestern der Polypeptide bekannt geworden:

Diazoacetyl-glycinäthylester, $N_2CHCO.NHCH_2CO_2C_2H_5$ [1]),

Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester,
$N_2CHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$ [2]),

Diazoacetyl-bisglycyl-glycinäthylester,
$N_2CHCO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO_2C_2H_5$ [3]).

Diese Verbindungen entstehen ganz analog dem Diazoessigester, N_2CHCO_2R, durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Ester der zugehörigen Polypeptide und lassen sich dazu verwenden, um die Anzahl der mit einander verbundenen Glycinreste zu ermitteln: Die Länge der Kette ergibt sich nämlich unmittelbar aus der Bestimmung des Verhältnisses von Diazostickstoff zu Gesamtstickstoff [4]).

Während obige Diazokörper gegen Ammoniak das gleiche Verhalten zeigen wie Diazoessigester, indem sich zunächst durch Austausch der Äthoxyl- gegen die Amidogruppe die entsprechenden Diazoamide bilden, die sich unter dem Einfluß von Alkalien leicht in 5-Triazolone bezw. 5-Oxy-1.2.3-triazole umlagern [5]), nimmt nach den Beobachtungen von Curtius und Welde [6]) die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diazoacetyl-glycinester einen ganz anderen Verlauf, als nach den Untersuchungen von Curtius, Darapsky und Bockmühl [7]) über das Verhalten des Diazoessigesters zu erwarten war. Letzterer tritt mit Hydrazinhydrat überhaupt nicht, sondern nur mit wasserfreiem Hydrazin in Reaktion; dabei entsteht

---

[1]) Curtius und Darapsky, diese Berichte **39**, 1373 [1906].

[2]) Curtius und Thompson, diese Berichte **39**, 1379 [1906].

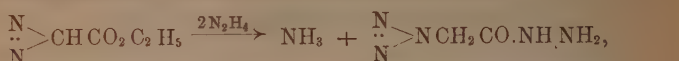
[3]) Curtius, diese Berichte **37**, 1295 [1904].

[4]) Curtius, diese Berichte **37**, 1296 [1904]; Curtius und Darapsky, diese Berichte **39**, 1374 [1906].

[5]) Curtius und Thompson, diese Berichte **39**, 1383, 3398; Curtius, Darapsky und Müller, ebenda 3782; Curtius und Thompson, ebenda 4140.

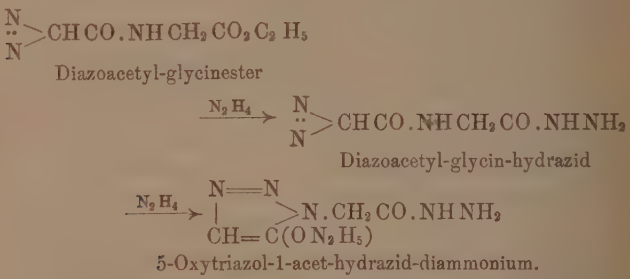
[6]) Diese Berichte **43**, 862 [1910]. [7]) Diese Berichte **41**, 344 [1908].

aber nicht das Hydrazid der Diazoessigsäure, sondern unter Austritt von Ammoniak das Hydrazid der Azido-essigsäure,



Diazoessigester Ammoniak Azidoessigsäure-hydrazid

Diazoacetyl-glycinester dagegen liefert mit Hydrazinhydrat zunächst in normaler Weise Diazoacetyl-glycin-hydrazid, das sodann bei weiterer Einwirkung von Hydrazinhydrat unter Umlagerung in das Diammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acethydrazids übergeht:



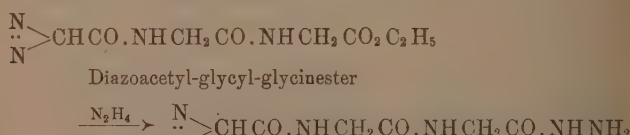
Diazoacetyl-glycinester

Diazoacetyl-glycin-hydrazid

5-Oxytriazol-1-acet-hydrazid-diammonium.

Dies gänzlich verschiedene Verhalten des einfachen Diazoessigesters und der verlängerten Kette des Diazoacetyl-glycinesters gegen Hydrazin hat uns veranlaßt, auch das nächst höhere Homologe, den Diazoacetyl-glycyl-glycinester, nach der gleichen Richtung hin zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke bereiteten wir zunächst nach den Angaben von Curtius und Thompson[1]) durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Diglycyl-glycinester-chlorhydrat Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester; dieser lieferte beim Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung das in schönen, gelben Nadeln krystallisierende Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid:



Diazoacetyl-glycyl-glycinester

Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid.

Letzteres zeigt einerseits alle Eigenschaften eines echten Diazokörpers und andererseits die Reaktionen eines Säurehydrazids: So entwickelt

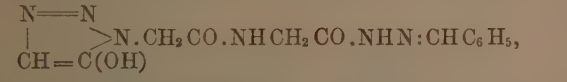
[1]) Diese Berichte **39**, 1379 [1906].

es beim Übergießen mit verdünnten Mineralsäuren lebhaft Stickstoff und reduziert wäßrige Silbernitratlösung schon in der Kälte. Beim Schütteln einer verdünnten wäßrigen Lösung von Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid mit Benzaldehyd wird sofort ein voluminöser Niederschlag des schwer löslichen Diazoacetyl-glycyl-glycin-benzal-hydrazids, $N_2CHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHN:CHC_6H_5$, erhalten, das gleich dem Diazohydrazid selbst, wenn auch weniger leicht, mit verdünnten Säuren Stickstoff entwickelt.

Beim Kochen von Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid in wäßriger Lösung oder durch Einwirkung von sehr verdünnter Salzsäure in der Kälte entsteht unter Stickstoffentwicklung Oxyacetyl-glycyl-glycin-hydrazid, $(HO)CH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2$.

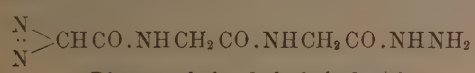
Dieses Oxyhydrazid ist in Wasser so außerordentlich leicht löslich, daß es nur schwierig in fester Form gewonnen werden kann; auch die zugehörige Benzalverbindung ist in Wasser überraschend leicht löslich. Durch Behandlung mit Eisessig wird Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid in das gut krystallisierende Acetyl-oxy-acetyl-glycyl-glycin-hydrazid, $(CH_3CO.O)CH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2$, übergeführt.

Bei längerem Kochen von Diazoacetyl-glycyl-glycinester mit Hydrazinhydrat in Alkohol geht das zuerst ausgeschiedene gelbe Diazohydrazid wieder in Lösung; gleichzeitig beginnen sich ölige Tropfen abzuscheiden, während die gelbe Farbe der Flüssigkeit allmählich verschwindet. Alle Bemühungen, das so erhaltene schwere, farblose Öl zum Krystallisieren zu bringen, schlugen fehl. Beim Schütteln der wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd entsteht ein Gemenge von Benzaldazin und von 5-Oxytriazol-1-acetyl-glycin-benzal-hydrazid,

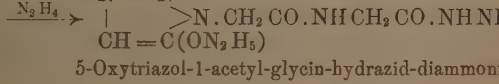


die sich mit Äther von einander trennen lassen.

Das bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Diazohydrazid zunächst erhaltene Öl stellt also das Diammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetyl-glycin-hydrazids dar:



Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid



5-Oxytriazol-1-acetyl-glycin-hydrazid-diammonium.

Erwärmt man Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid statt mit Hydrazinhydrat mit verdünnter alkoholischer Kalilauge, so tritt die Umlagerung zum Oxytriazolderivat viel leichter ein. Die Lösung wird rasch entfärbt, und nach dem Eindampfen erhält man eine weiße, sehr zerfließliche Substanz. Diese liefert nach dem Wiederaufnehmen in angesäuertem Wasser mit Benzaldehyd dieselbe Benzalverbindung, die auch aus obigem Diammoniumsalz erhalten wurde.

Die weiße Substanz ist daher das Kaliumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetyl-glycin-hydrazids, $C_2HN_3(OK).CH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2$.

Dimroth[1]), sowie Curtius und Thompson[2]) haben gezeigt, daß sich Oxytriazolderivate in alkalischer Lösung leicht mit Diazobenzolsalzen kondensieren und dabei Azofarbstoffe liefern.

Wir untersuchten daher auch die Einwirkung von *p*-Diazotoluolsulfat auf die aus dem oben als Diammoniumsalz beschriebenen schweren Öl erhaltene Benzalverbindung: In alkalischer Lösung bildete sich in der Tat leicht der erwartete, aus Alkohol in feinen, roten Nadeln krystallisierende Farbstoff, 4-Azotoluol-5-oxytriazol-1-acetyl-glycin-benzal-hydrazid,

$$\begin{array}{l} \qquad\quad N{=}N \\ \qquad\quad | \quad\; > N.CH_2CO.NHCH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5. \\ CH_3.C_6H_4.N{:}N.C{=}C(OH) \end{array}$$

Derselbe Versuch wurde dann auch mit einem unzweifelhaften Oxytriazolabkömmling, dem von Curtius und Welde[3]) beschriebenen Benzal-5-oxytriazol-1-acet-hydrazid, ausgeführt. Diese Verbindung lieferte mit *p*-Diazotoluolsulfat ebenfalls äußerst leicht einen orangefarbigen Azokörper, das 4-Azotoluol-5-oxytriazol-1-acet-benzal-hydrazid, $CH_3.C_6H_4.N{:}N.C_2N_3(OH).CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5$.

Nach früheren Beobachtungen werden Säurehydrazide durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen in Azide übergeführt[4]); eine derartige Reaktion tritt aber in den beiden obigen Fällen nicht ein, da die Hydrazidgruppe durch den Benzalrest geschützt ist.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß Hydrazinhydrat auf Diazoacetyl-glycyl-glycinester in gleicher Weise einwirkt, wie auf das vorhergehende Glied der Reihe, den Diazoacetyl-glycinester: Es entsteht zuerst das normale Diazohydrazid; letzteres

---

[1]) Ann. d. Chem. **335**, 86 [1904]. [2]) Diese Berichte **39**, 4141 [1906].

[3]) Diese Berichte **43**, 879 [1910].

[4]) Struve und Radenhausen, Journ. f. prakt. Chem. [2] **52**, 227 [1895].

wird durch weitere Einwirkung von Hydrazinhydrat in das Oxytriazolderivat umgewandelt.

Experimentelles.

Zur Gewinnung von Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester bereiteten wir zunächst nach den Angaben von Curtius und Welde[1]) Methylenamido-acetonitril; dieses wurde in salzsauren Glycinester und letzterer in Glycinanhydrid übergeführt[2]).

Durch Kondensation von Glycinanhydrid in alkalischer Lösung mit Chloracetylchlorid nach der neuen, verbesserten Methode von E. Fischer[3]) wurde sodann Chloracetyl-glycyl-glycin dargestellt.

Wir fanden es dabei zweckmäßig, vor dem Ansäuern die alkalische Reaktionsflüssigkeit und auch die Säure stark abzukühlen, da in diesem Falle die Mischung sofort zu einem dicken Brei erstarrt. Aus 39 g rohem Glycinanhydrid wurden 51 g reines umkrystallisiertes Chloracetyl-glycyl-glycin erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 71 %.

Die Umwandlung in Diglycyl-glycin[4]) und Diglycylglycinäthylester[5]) erfolgte nach den Angaben von E. Fischer. Bei der Veresterung des Diglycylglycins muß man längeres Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure vermeiden, da sonst die Glycylkette unter Bildung von salzsaurem Glycinester gespalten wird; wir verfuhren folgendermaßen:

20 g Diglycyl-glycin wurden in einer Reibschale mit etwas alkoholischer Salzsäure zu einem dicken Brei angerieben; dieser wurde in die warme Mischung von 1250 ccm absolutem Alkohol und 250 ccm kalt mit Chlorwasserstoff gesättigtem, absolutem Alkohol langsam eingegossen und gut geschüttelt. Das Gemisch wurde dann 5 Minuten auf dem Wasserbad auf 70—80° erwärmt, wobei viel Unlösliches zurückblieb. Nach raschem Abkühlen wurde der Ester abgesaugt, mit kaltem Alkohol und Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Auf Zusatz von etwas frischer alkoholischer Salzsäure kann man das Filtrat nochmals zur Veresterung verwenden.

0.3549 g Sbst.: 0.2055 g AgCl.

$C_8H_{16}O_4N_3Cl$ (253.5). Ber. Cl 14.00. Gef. Cl 14.31.

Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester wurde genau nach der Vorschrift von Curtius und Thompson[6]) dargestellt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren fanden wir den Schmelzpunkt bei 156—158°; Curtius und Thompson geben 159—160° an.

0.1509 g Sbst.: 33.1 ccm N (17°, 736 mm) (nach Dumas).

$C_8H_{12}O_4N_4$ (228). Ber. N 24.56. Gef. N 24.52.

---

[1]) Diese Berichte **43**, 868 [1910]. [2]) Ebenda.
[3]) Diese Berichte **39**, 2931 [1906]. [4]) Diese Berichte **37**, 2500 [1904].
[5]) Diese Berichte **36**, 2984 [1903]. [6]) Diese Berichte **39**, 1379 [1906].

Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid, $N_2CHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2$.

7.5 g Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester wurden in 120 ccm absolutem Alkohol suspendiert, 4 g Hydrazinhydrat hinzugefügt und das Gemisch möglichst schnell auf dem Wasserbad zum Kochen gebracht, wobei momentan eine klare Lösung entsteht. Da das Hydrazid in heißem Alkohol viel schwerer löslich ist als der Ester, scheidet es sich schnell aus; die Lösung wird immer dickflüssiger, bis sie ganz breiartig geworden ist. Nach anderthalbstündigem Erhitzen wird gut abgekühlt, das Hydrazid abgesaugt und mit kaltem Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen. Erhalten 5.1 g, entsprechend einer Ausbeute von 72 % der Theorie.

Zum Umkrystallisieren kocht man das Hydrazid mit der fünfzigfachen Menge absoluten Alkohols und gibt tropfenweise Wasser zu, bis eine klare Lösung entsteht, die sofort filtriert werden muß, da Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid sich in heißer, wäßrig-alkoholischer Lösung unter Stickstoff-Entwicklung zersetzt. Aus der heißen Lösung krystallisiert das Hydrazid beim Erkalten in glänzenden, gelben Nadeln, die sich zu rosettenartigen Krystallgruppen vereinigen. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen beginnt die Substanz bei 160° sich zu zersetzen und schmilzt plötzlich unter Aufschäumen bei 167°.

I. 0.1001 g Sbst.: 0.1250 g CO_2, 0.0460 g H_2O. — 0.1120 g Sbst.: 38.0 ccm N (13°, 736 mm). — II. 0.1984 g Sbst.: 0.2488 g CO_2, 0.0876 g H_2O. — 0.0905 g Sbst.: 31.0 ccm N (14°, 738 mm). — III. 0.1233 g Sbst.: 0.1540 g CO_2, 0.0570 g H_2O.

			I.	II.	III.
$C_6H_{10}O_3N_6$ (214).	Ber. C 33.65.	Gef. C	34.05,	34.20,	34.06.
	» H 4.67.	» H	5.14,	4.92,	5.17.
	» N 39.25.	» N	38.63,	38.93,	— .

Bestimmung des Diazostickstoffs: I. 0.1058 g Sbst. gaben, mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) gekocht: 11.4 ccm N (8°, 738 mm). — II. 0.1016 g Sbst.: 10.9 ccm N (9°, 738 mm).

Ber. für 1 Mol. N: 13.08. Gef. I. 12.58, II. 12.47.

In heißem, absolutem Alkohol ist das Hydrazid schwer löslich, in kaltem Alkohol und in Äther unlöslich. Dagegen wird es von Wasser äußerst leicht aufgenommen; die gelbe, wäßrige Lösung reduziert Silbernitrat schon in der Kälte und zersetzt sich beim Erwärmen unter Gasentwicklung. Auf Zusatz von verdünnten Säuren entfärbt sich die wäßrige Lösung unter stürmischem Entweichen von Stickstoff; auch mit Natronlauge tritt Entfärburg ein, aber ohne Gasentwicklung.

Diazoacetyl-glycyl-glycin-benzal-hydrazid, $N_2CHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHN:CHC_6H_5$.

1.2 g Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid werden in 35 ccm Wasser gelöst, mit einer klaren Lösung von 0.6 g frisch destilliertem Benzaldehyd in 150 ccm Wasser versetzt und die Mischung 5 Minuten kräftig geschüttelt. Es entsteht sofort ein gelblichweißer Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser und Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 1 g.

Für die Analyse wurde die Substanz zweimal mit heißem Alkohol und einmal mit Äther ausgezogen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0.1492 g Sbst.: 0.2833 g CO_2, 0.0688 g H_2O. — 0.1052 g Sbst.: 25.2 ccm N (17°, 756 mm). — II. 0.0940 g Sbst.: 22.5 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{13}H_{14}O_3N_6$ (302). Ber. C 51.65, H 4.63, N 27.81.
Gef. » 51.79, » 5.16, » I. 27.50, II. 27.43.

Benzal-diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid bildet ein gelblich weißes, scheinbar amorphes Pulver, das bei 180—181° unter Zersetzung schmilzt. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Eisessig, Äther, in der Kälte wie in der Hitze fast unlöslich. In verdünnter Salzsäure löst es sich unter Zersetzung und Gasentwicklung.

Oxyacetyl-glycyl-glycin-hydrazid, $(HO)CH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2$.

1.5 g Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid werden in 50 ccm absolutem Alkohol suspendiert und Wasser tropfenweise zugegeben, bis eine klare Lösung entsteht. Beim Kochen wird die gelbe Lösung unter Stickstoff-Entwicklung langsam entfärbt. Man setzt das Kochen 15 Minuten fort, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Beim Erkalten scheidet sich das Oxyhydrazid als feines, weißes Pulver aus. Erhalten 0.6 g. Beim Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum bei 40—50° und schließlich im Exsiccator hinterblieb eine klebrige Masse, die nicht zu reinigen war.

Zur Analyse wurde die zuerst erhaltene Krystallisation mit absolutem Alkohol ausgekocht

I. 0.0892 g Sbst: 21.4 ccm N (19°, 749 mm). — II. 0.1043 g Sbst. 24.5 ccm N (16°, 759 mm).

$C_6H_{12}O_4N_4$ (204). Ber. N 27.45. Gef. N I. 27.03, II. 27.24.

Oxyacetyl-glycyl-glycinhydrazid bildet ein leichtes, weißes Pulver, welches in Wasser äußerst leicht löslich ist. In Alkohol und Äther ist es, auch in der Hitze, fast unlöslich. Auf Zusatz von viel Alkohol zur wäßrigen Lösung scheidet es sich nur sehr schwierig wieder aus.

In Schmelzröhrchen beginnt es sich bei 230° zu schwärzen; bei 240° ist es vollständig verkohlt, aber noch nicht geschmolzen.

Oxyacetyl-glycyl-glycin-benzal-hydrazid,
$(HO)CH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHN:CHC_6H_5$.

Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid wurde in wäßriger Lösung durch Kochen in das Oxyhydrazid übergeführt. Nach beendeter Stickstoff-Entwicklung wurde die Lösung mit Benzaldehyd tüchtig geschüttelt, von einer kleinen Menge Niederschlag abfiltriert und im Vakuum bei 40—50° stark eingeengt. Die so erhaltene weiße, krystallinische Substanz wurde abgesaugt und mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen.

0.0973 g Sbst.: 17.4 ccm N (24°, 748 mm).

$C_{13}H_{16}O_4N_4$ (292). Ber. N 19.18. Gef. N 19.63.

Die Substanz bildet kleine, farblose Täfelchen, welche in Wasser leicht, in Alkohol dagegen sehr schwer löslich sind. Aus der konzentrierten, wäßrigen Lösung läßt sich die Verbindung durch Zusatz von Alkohol nur schwierig wieder ausfällen. In Schmelzröhrchen ist sie bei 240° verkohlt, aber noch nicht geschmolzen.

Acetyl-oxyacetyl-glycyl-glycin-hydrazid,
$(CH_3CO.O)CH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2$.

Zu 2 g Eisessig wurden allmählich 2 g Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid hinzugefügt. Der unter Stickstoff-Entwicklung entstehende dicke Sirup wurde mit noch 1 g Eisessig bis zur klaren Lösung gut verrieben. Beim Eindunsten im Vakuumexsiccator über Ätzkali hinterblieb ein weißer, krystallinischer Rückstand. Dieser wurde mit absolutem Alkohol gewaschen, in heißem Alkohol suspendiert und heißes Wasser tropfenweise zugegeben, bis er sich eben auflöste. Nach nochmaligem Zusatz von etwas Alkohol schied sich beim Abkühlen die Acetylverbindung als feines, weißes Pulver aus.

0.1112 g Sbst.: 22.8 ccm N (21.5°, 758 mm).

$C_8H_{14}O_5N_4$ (246). Ber. N 22.78. Gef. N 23.11.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, stellt die Verbindung ein leichtes, mikrokrystallines Pulver dar. Dieses ist in Wasser und in Eisessig sehr leicht, in heißem Alkohol dagegen nur schwer löslich; in Äther, Ligroin und Chloroform ist es fast unlöslich. Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich allmählich von 180° an unter Verkohlung.

Diammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetyl-glycin-
hydrazids, $\begin{matrix} N{=}N \\ | \quad\quad >N.CH_2CO.NHCH_2CO.NH.NH_2. \\ CH{=}C(ON_2H_5) \end{matrix}$

2.3 g fein gepulverter Diazoacetyl-glycyl-glycinester wurden in 20 ccm absolutem Alkohol suspendiert, 3 g Hydrazinhydrat zugegeben und

das Gemisch auf dem Wasserbad erhitzt. Das zunächst ausgeschiedene feste, gelbe Hydrazid wandelte sich allmählich in ölige, farblose Tropfen um, die an den Wänden des Gefäßes hafteten. Nach 5—6-stündigem Kochen war die gelbe Farbe der Flüssigkeit gänzlich verschwunden, während sich zugleich eine Schicht von farblosem Öl am Boden des Kolbens gebildet hatte. Nach dem Abkühlen wurde die alkoholische Lösung von dem Öl abgegossen und dieses mit Alkohol und Äther gewaschen. Obgleich das Öl 2 Wochen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen und oft stark gekühlt wurde, gelang es nicht, dasselbe zum Krystallisieren zu bringen.

Das so dargestellte Diammoniumsalz des Oxytriazol-acetyl-glycinhydrazids ist nicht ganz rein, sondern enthält Spuren von Hydrazinhydrat. Es ist in Wasser sehr leicht löslich mit stark alkalischer Reaktion; von heißem Alkohol wird es dagegen nur wenig aufgenommen und scheidet sich beim Abkühlen in öligen Tropfen wieder aus. In Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol ist es unlöslich. Da die Substanz nicht weiter gereinigt werden konnte, wurde von einer Analyse abgesehen.

Kaliumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetyl-glycin-hydrazids, $C_2HN_3(OK).CH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2$.

2 g Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol aufgekocht und mit einer klaren Lösung von 0.6 g Kalihydrat in 25 ccm absolutem Alkohol versetzt. Das Gemisch wurde 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht, wobei sich die Flüssigkeit rasch entfärbte. Die Hauptmenge des Alkohols wurde schnell abdestilliert und der Rückstand im Vakuumexsiccator völlig eingedampft. Es hinterblieb eine weiße, krystallinische Masse, die mehrfach mit kleinen Mengen absolutem Alkohol gewaschen wurde, um überschüssiges Kalihydrat zu entfernen.

Das so erhaltene Kaliumsalz zieht an der Luft begierig Wasser an und zerfließt infolgedessen sehr schnell. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch. In heißem Alkohol ist das Salz ziemlich leicht löslich, in Äther unlöslich.

5-Oxytriazol-1-acetyl-glycin-benzal-hydrazid,

$$\begin{array}{l} N{=}N \\ | \quad\quad >N.CH_2CO.NHCH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5. \\ CH{=}C(OH) \end{array}$$

I. Darstellung aus Oxytriazol-acetyl-glycinhydrazid-diammonium.

Eine wäßrige Lösung des oben beschriebenen Diammoniumsalzes wurde nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit einem Überschuß von Benzaldehyd versetzt und tüchtig geschüttelt. Es bildete sich sofort ein voluminöser, gelber Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser ge-

waschen und im Vakuum getrocknet ward. Dieser Niederschlag bestand aus einem Gemisch von Benzalazin und der gesuchten Benzalverbindung. Durch mehrfaches Auskochen mit Äther wurde das Benzalazin entfernt; dabei hinterblieb Oxytriazolacetyl-glycin-benzalhydrazid als feines, hellbraunes Pulver, das gegen 180° schmolz.

II. Darstellung aus Oxytriazol-acetyl-glycinhydrazid-kalium.

Eine wäßrige Lösung des Kaliumsalzes wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Benzaldehyd geschüttelt, wobei allmählich ein gelblichweißer, flockiger Niederschlag ausfiel. Letzterer wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, im Exsiccator getrocknet und zur Reinigung mehrfach mit Äther ausgekocht. Der Schmelzpunkt lag bei 174—179°.

I. 0.1665 g Sbst. (aus dem Diammoniumsalz dargestellt): 0.3118 g CO_2, 0.0775 g H_2O.

II. 0.1173 g Sbst. (aus dem Kaliumsalz dargestellt): 0.2250 g CO_2, 0.0538 g H_2O. — 0.0910 g Sbst.: 20.6 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{13}H_{14}O_3N_6$ (302).

Ber. C 51.65, H 4.63, N 27.81.

Gef. » I. 51.08, II. 52.31, » I. 5.21, II. 5.13, » — II. 25.70.

Die Verbindung bildet ein hellbraunes, amorphes Pulver, welches im Schmelzröhrchen gegen 180° unter Zersetzung schmilzt. In Wasser, Äther und kaltem Alkohol ist es schwer löslich; in kochendem Alkohol löst es sich mit stark brauner Färbung unter Zersetzung auf. Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

4-Azotoluol-5-oxytriazol-1-acetyl-glycin-benzal-hydrazid,

$$\begin{array}{l} \qquad\quad N{=}N \\ \qquad\quad | \quad\; > N.CH_2CO.NHCH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5. \\ CH_3.C_6H_4.N{:}N.C{=}C(OH) \end{array}$$

0.8 g der beschriebenen Benzalverbindung wurden in einer Reibschale mit verdünnter Natronlauge gut zusammengerieben. Die feste Substanz wurde zuerst ölig und ging dann allmählich in Lösung. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Wasser etwas verdünnt, von Spuren ungelöster Substanz abfiltriert, in Eiswasser gekühlt und mit 0.8 g frisch bereitetem *p*-Diazotoluolsulfat in 50 ccm Eiswasser versetzt. Aus der intensiv roten Mischung schied sich ein schön ziegelroter Niederschlag ab, der sich beim Ansäuern mit Essigsäure noch vermehrte. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen, kleinen, rötlichbraunen Nadeln schmolzen scharf bei 151.5°.

0.0800 g Sbst.: 18.4 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{20}H_{20}O_3N_8$ (420). Ber. N 26.67. Gef. N 26.11.

In heißem Alkohol und Eisessig ist die Substanz leicht, in Äther, Chloroform und Aceton nur schwer löslich, in Benzol, Ligroin und Wasser beinahe unlöslich.

4-Azotoluol-5-oxytriazol-1-acetyl-benzal-hydrazid,
$CH_3.C_6H_4.N:N.C_2N_3(OH).CH_2CO.NHN:CHC_6H_5$.

0.8 g Benzal-5-oxytriazol-1-acet-hydrazid, das nach der Vorschrift von Curtius und Welde[1]) bereitet war, wurde in Natronlauge gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser eine gleichfalls stark gekühlte wäßrige Lösung von 0.8 g *p*-Diazotoluolsulfat hinzugefügt. Die Mischung färbte sich sehr stark gelbrot, aber es schied sich nur wenig Farbstoff aus; erst beim Ansäuern mit Essigsäure fiel die Hauptmenge des Azokörpers als orange gefärbtes Pulver nieder. Erhalten 1 g.

Dieser Farbstoff krystallisiert im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen nur schwierig aus heißem Alkohol, ist aber in verdünnter Natronlauge viel leichter löslich. Zur Reinigung wurde er mit kalter verdünnter Natronlauge aufgenommen, mit Essigsäure wieder gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

0.0851 g Sbst.: 19.7 ccm N (16°, 754 mm).

$C_{18}H_{17}O_2N_7$ (363). Ber. N 27.00. Gef. N 26.66.

Die Substanz bildet ein orange gefärbtes Pulver, welches bei 149.5° unter Gasentwicklung und vollständiger Zersetzung schmilzt. In Wasser ist es nicht, in heißem Alkohol nur schwer löslich.

---

389. Theodor Curtius und Thomas Callan: Die Umwandlung von Diazohydraziden in Monohalogenhydrazide und Azide.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. August 1910.)

Vor kurzem haben Curtius und Welde[2]) in dem Chloracetylglycin-hydrazid-chlorhydrat den ersten Vertreter der Klasse der Halogen-fettsäurehydrazide beschrieben; sie erhielten dasselbe durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Diazoacetyl-glycinhydrazid:

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>CHCO.NHCH_2CO.NHNH_2 + 2\,ClH =$$

Diazoacetyl-glycinhydrazid

$$\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\!\!>CHCO.NHCH_2CO.NHNH_2, HCl + N_2$$

Chloracetyl-glycinhydrazid-hydrochlorid.

---

[1]) Diese Berichte **43**, 879 [1910]. [2]) Diese Berichte **43**, 863 [1910].

Diese Verbindungen können nicht direkt aus Halogen-fettsäureestern durch Behandlung mit Hydrazinhydrat gewonnen werden, da letzteres hierbei mit dem Halogen der angewandten Ester in Reaktion tritt. So erhielt z. B. Hussong[1]) aus Chloressigester und Hydrazinhydrat neben anderen Substanzen Derivate der asymmetrischen Hydrazino-diessigsäure, $NH_2.N(CH_2.COOH)_2$.

Wir hatten zuerst beabsichtigt, die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf das von uns in der vorhergehenden Abhandlung näher beschriebene Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid, $N_2CHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2$, zu untersuchen. Da dieser Körper aber nur schwierig in größeren Mengen zu beschaffen war, haben wir nach einigen orientierenden Versuchen mit ihm uns darauf beschränkt, das Verhalten des leichter zugänglichen Diazoacetyl-glycin-hydrazids von Curtius und Welde[2]) gegen Halogenwasserstoffe einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

Durch Einleiten von gasförmigem Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff in eine alkoholische Suspension von Diazoacetyl-glycinhydrazid erhielten wir, analog der bereits von Curtius und Welde[3]) beobachteten Bildung von Chloracetyl-glycinhydrazid-chlorhydrat, die in Wasser leicht löslichen halogenwasserstoffsauren Salze der entsprechenden Brom- und Jodhydrazide, die sich mit Benzaldehyd leicht zu schwer löslichen Benzalverbindungen kondensieren.

Während Bromacetyl-glycin-hydrazid-hydrobromid, $BrCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2, HBr$, eine sehr beständige Verbindung darstellt, gelang es nicht, das entsprechende Jodderivat in ganz reinem Zustande zu erhalten, da es sich sehr leicht unter Abscheidung von Jod zersetzt. Beim Aufnehmen des rohen Jodacetyl-glycinhydrazidhydrojodids mit kaltem Wasser trat keine völlige Lösung ein; das Filtrat gab aber mit Benzaldehyd reines Jodacetyl-glycin-benzalhydrazid, $JCH_2CO.NHCH_2CO.NHN:CHC_6H_5$. Der Rückstand erwies sich als ein Gemenge zweier Körper, die sich mit heißem Alkohol von einander trennen ließen. Der in Alkohol unlösliche Anteil war nur gering und zeigte einen sehr hohen Schmelzpunkt; diese Verbindung wurde zwar noch nicht näher untersucht, ist aber wahrscheinlich als das symmetrische, sekundäre Hydrazid des Jodacetyl-glycins, $JCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH.COCH_2NH.COCH_2J$, zu betrachten, das

---

[1]) L. Hussong: Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochloressigester. Inaug.-Diss., Heidelberg. Druck von K. Rössler, 1904.

[2]) Diese Berichte **43**, 862 [1910]. · [3]) Ebenda 863.

seine Entstehung der oxydierenden Wirkung des vorhandenen freien Jods auf das primäre Hydrazid[1]) verdankt.

Aus dem heißen, alkoholischen Filtrat schied sich beim Erkalten eine davon verschiedene Verbindung in Nadeln ab, die bei 147—148° schmolzen. Die Analyse führte zu der empirischen Formel $C_6H_{12}O_2N_3J$; diese Zusammensetzung entspricht dem Eintritt einer Äthylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms in das Molekül des freien Jodacetyl-glycinhydrazids, $C_4H_8O_2N_3J$. Beim Kochen mit Wasser löste sich die Substanz langsam auf. Diese Lösung hinterließ, im Vakuum zur Trockne gebracht, einen weißen Rückstand, die bei 102—104° schmolz und in Wasser viel leichter löslich war, als die ursprüngliche Verbindung; beim Schütteln mit Benzaldehyd lieferte die wäßrige Lösung dasselbe Jodacetyl-glycin-benzal-hydrazid, das nach dem Obigen auch aus dem rohen Jodhydrazid-hydrojodid erhalten wurde. Es geht somit beim Kochen mit Wasser die Äthylgruppe merkwürdigerweise wieder verloren; die vollständigen, sorgfältigen Analysen zwingen zu dieser Annahme. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff unter gleichen Bedingungen auf Diazoacetyl-glycin-amid, $N_2CHCO.NHCH_2CO.NH_2$[2]), wurde keine entsprechende Äthylverbindung, sondern nur das normal zusammengesetzte, gut krystallisierende Jodacetyl-glycin-amid, $JCH_2CO.NHCH_2CO.NH_2$, gewonnen. Danach scheint in obigem Körper vom Schmp. 147—148° die Äthylgruppe in den Hydrazinrest eingetreten zu sein; die Konstitution bedarf aber noch der näheren Untersuchung.

Durch Behandlung der konzentrierten, wäßrigen Lösung der halogenwasserstoffsauren Salze der Halogenacetyl-glycinhydrazide mit Natriumnitrit erhielten wir die festen, in Äther löslichen Halogenacetyl-glycin-azide, die ersten Vertreter der Klasse der Halogenfettsäureazide, z. B.:

$$\underset{\text{Chloracetyl-glycin-hydrazid-hydrochlorid}}{ClCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2, HCl} + NaNO_2$$

$$= \underset{\text{Chloracetyl-glycin-azid.}}{Cl\text{-}CH_2CO.NHCH_2CO.N_3} + NaCl + 2\,H_2O.$$

Diese Halogenazide zeigen alle charakteristischen Eigenschaften der Säureazide. Beim Erhitzen schmelzen sie zunächst und zersetzen sich bei höherer Temperatur unter Explosion. Mit Anilin entstehen in ätherischer Lösung schon in der Kälte die entsprechenden, gut krystallisierenden Anilide, z. B. Bromacetyl-glycinanilid, $BrCH_2CO$

---

[1]) Vergl. Curtius, Journ. f. prakt. Chem. [2] **50**, 281 [1894].

[2]) Curtius und Thompson, diese Berichte **39**, 1384 [1906].

.$NHCH_2CO.NHC_6H_5$. Durch Kochen mit Alkohol werden unter Stickstoffentwicklung Urethane erhalten, z. B.:

$$\underset{\text{Jodacetyl-glycin-azid}}{JCH_2CO.NHCH_2CO.N_3} + C_2H_5.OH$$

$$= \underset{\text{Jodacetyl-amidomethyl-urethan.}}{JCH_2CO.NHCH_2.NHCOOC_2H_5} + N_2.$$

Diese Urethane lassen sich auch als Derivate des Methylendiamins, $NH_2.CH_2.NH_2$, betrachten, in dessen beide Amidogruppen je ein Halogenacetyl- und Carbäthoxylrest eingetreten sind. Sie krystallisieren aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die im Aussehen mit den aus Äther erhaltenen Krystallen der zugehörigen Azide große Ähnlichkeit haben.

Die Schmelzpunkte der im Folgenden näher beschriebenen Verbindungen zeigen einige bemerkenswerte Regelmäßigkeiten: Bei den halogenwasserstoffsauren Salzen der Hydrazide und bei deren Benzalverbindungen, sowie bei den Aniliden fällt der Schmelzpunkt vom Chlor zum Jod; bei den Urethanen dagegen steigt er vom Chlor zum Jod.

Experimentelles.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid.

1 g Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid[1]) wurde in 20 ccm Alkohol suspendiert und Salzsäuregas vorsichtig eingeleitet. Unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung wandelte sich das gelbe Diazohydrazid in eine weiße Substanz um. Diese wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1 g. Weißes, bei 172—174° schmelzendes Pulver, das in Wasser leicht, in Alkohol dagegen schwer löslich ist.

Der Chlorgehalt der Verbindung ließ merkwürdigerweise nicht auf die erwartete Zusammensetzung des Chloracetyl-glycyl-glycinhydrazid-chlorhydrats schließen. Vielleicht wird durch die Einwirkung der starken Salzsäure der Chloracetylrest teilweise abgespalten.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Diazoacetyl-glycinhydrazid.

Chloracetyl-glycin-azid, $ClCH_2CO.NHCH_2CO.N_3$.

1 g salzsaures Chloracetyl-glycinhydrazid, aus dem Diazoacetyl-glycinhydrazid nach der Vorschrift von Curtius und Welde[2]) dar-

---

[1]) Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

[2]) Diese Berichte **43**, 871 [1910].

gestellt, wurde in 3 ccm Eiswasser gelöst, die wäßrige Lösung mit Äther überschichtet und stark gekühlt. Dann wurden 0.4 g Natriumnitrit in möglichst konzentrierter, wäßriger Lösung tropfenweise unter gleichzeitigem Schütteln zugegeben. Es entsteht sofort eine Trübung und etwas Gasentwicklung. Die ätherische Lösung wurde abgegossen, von neuem Natriumnitrit (0.2 g) zugegeben, und noch zweimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden zweimal mit kleinen Mengen Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Exsiccator verdampft. Mit zunehmender Konzentration scheidet sich das Azid in prachtvollen, weißen Blättchen aus. Ausbeute 0.6 g.

Zur Analyse wurde das Azid sehr vorsichtig mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt. Um Explosion zu vermeiden, wird das Schiffchen anfangs nur mit den erhitzten Kacheln erwärmt, bis die Hauptmenge des Stickstoffs entwichen ist.

0.0801 g Sbst.: 22.9 ccm N (17°, 747 mm).

$C_4H_5O_2N_4Cl$ (176.5). Ber. N 31.73. Gef. N 32.46.

Chloracetyl-glycinazid krystallisiert aus Äther in prachtvollen, weißen, glänzenden Blättern, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Auf dem Spatel verpufft es in der Flamme. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung scheidet sich ein weißes, unlösliches Pulver aus, das bei 184—185° schmilzt und nicht näher untersucht wurde.

Chloracetyl-glycin-anilid, $ClCH_2CO.NHCH_2CO.NHC_6H_5$.

0.5 g reines Chloracetyl-glycinazid wurden in 30 ccm trocknem Äther aufgelöst und mit einer Lösung von 0.5 g Anilin in 20 ccm Äther versetzt. Nach viertelstündigem Stehen in der Kälte beginnt das Anilid sich auszuscheiden in Form zentimeterlanger, weißer Nadeln, die fächerförmige Gruppen bilden. Nach einigen Stunden saugt man die Krystalle ab, wäscht mit Äther und trocknet an der Luft. Ausbeute 0.4 g.

0.0898 g Sbst.: 9.3 ccm N (13°, 758 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$ (226.5). Ber. N 12.36. Gef. N 12.15.

Schmp. 170—171°. In heißem Alkohol ist die Substanz leicht löslich und krystallisiert beim Abkühlen in weißen, filzigen Nadeln wieder aus. In Äther und Wasser ist sie fast unlöslich.

Chloracetyl-amidomethyl-urethan,
$ClCH_2CO.NHCH_2.NHCO_2C_2H_5$.

2.5 g salzsaures Chloracetyl-glycinhydrazid wurden in wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet, stark gekühlt und mit 0.1 g Natriumnitrit in konzentrierter, wäßriger Lösung, wie oben angegeben, versetzt. Zu der getrockneten, ätherischen Lösung des Azids wurden 15 ccm absoluten Alkohols zugegeben und die Flüssigkeit am Rück-

flußkühler 20 Minuten gekocht. Das Kühlwasser wurde anfangs warm gehalten, so daß der Äther allmählich abdampfte und die alkoholische Lösung zurückblieb. Beim Erkalten krystallisierte das Urethan in weißen Blättern aus. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Erhalten 1.1 g.

0.1382 g Sbst.: 0.1840 g CO_2, 0.0666 g H_2O. — 0.1015 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 755 mm). — 0.1089 g Sbst.: 0.0805 g AgCl (nach Carius).

$C_6H_{11}O_3N_2Cl$ (194.5). Ber. C 37.01, H 5.65, N 14.40, Cl 18.25.
Gef. » 36.31, » 5.39, » 15.90[1]), » 18.29.

Das Urethan krystallisiert aus heißem Alkohol beim Abkühlen in prachtvollen, seidenglänzenden Blättern vom Schmp. 149—150°. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wird es unter Kohlensäure-Entwicklung zersetzt.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Diazoacetyl-glycin-hydrazid.

Bromacetyl-glycin-hydrazid-hydrobromid, $BrCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2, HBr$.

3 g fein pulverisiertes Diazoacetyl-glycinhydrazid wurden in 40 ccm absolutem Alkohol suspendiert und unter Kühlung mit Eiswasser Bromwasserstoffgas vorsichtig eingeleitet. Das gelbe Hydrazid löste sich rasch auf unter stürmischer Stickstoff-Entwicklung und völliger Entfärbung. Die saure, alkoholische Lösung schied beim Einengen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali unter schwacher Violettfärbung feste, krystallinische Krusten aus. Diese wurden abgetrennt, mit einem Gemisch von Alkohol und Äther und schließlich mit reinem Äther gewaschen. Erhalten 5.4 g, entsprechend einer Ausbeute von 97 %.

Zur Analyse wurde die fein pulverisierte Substanz mehrere Tage über konzentrierter Schwefelsäure und Ätzkali im Vakuum stehen gelassen.

0.1554 g Sbst.: 19.2 ccm N (17°, 750 mm). — 0.1216 g Sbst.: 0.1588 g AgBr (nach Carius).

$C_4H_9O_2N_3Br_2$ (291). Ber. N 14.43, Br 54.98.
Gef. » 14.08, » 55.57.

Das Salz bildet ein schweres, krystallinisches Pulver. In Wasser ist es äußerst leicht löslich und zerfließt bald in der Luft. Im Schmelzröhrchen beginnt es, sich bei 115° allmählich zu zersetzen unter Braunfärbung und Gasentwicklung.

Bromacetyl-glycin-benzal-hydrazid, $BrCH_2CO.NHCH_2CO.NHN:CHC_6H_5$.

Die wäßrige Lösung von 0.5 g des obigen Hydrobromids wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd (0.25 g) kräftig ge-

[1]) Die N-Bestimmungen lieferten bei den Urethanen immer zu hohe Zahlen.

schüttelt. Es entstand sofort ein voluminöser, weißer Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet ward. Erhalten 0.4 g. Zur Reinigung wurde die Substanz mehrfach mit Äther ausgekocht.

0.1236 g Sbst.: 15.2 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_3Br$ (298). Ber. N 14.09. Gef. N 14.22.

In Wasser, Alkohol und Äther schwer lösliches, weißes, scheinbar amorphes Pulver, welches nur schwer verbrennlich ist. Es schmilzt bei 187—190° unter Zersetzung.

Bromacetyl-glycin-azid, $BrCH_2CO.NHCH_2CO.N_3$.

1 g Bromacetyl-glycinhydrazid-hydrobromid wurde in 2 ccm Wasser gelöst, mit Äther überschichtet, durch Eis und Kochsalz stark gekühlt und eine konzentrierte Lösung von 0.3 g Natriumnitrit unter kräftigem Schütteln zugetropft. Die Flüssigkeit trübt sich sofort ohne wesentliche Gasentwicklung.

Durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther wurde das Azid aufgenommen, der Äther zweimal mit kleinen Mengen Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb das Azid in Form prachtvoller, weißer Blättchen. Erhalten 0.5 g, entsprechend einer Ausbeute von 66 % der Theorie.

Zur Verbrennung wurde das Azid mit viel feinem Kupferoxyd gemischt.

0.0904 g Sbst.: 20.2 ccm N (15.5°, 743 mm).

$C_4H_5O_2N_4Br$ (221). Ber. N 25.34. Gef. N 25.39.

Bromacetyl-glycinazid krystallisiert aus Äther in farblosen, seidenglänzenden Blättchen. Auf dem Spatel erhitzt, schmilzt es; dann verpufft es.

Bromacetyl-glycin-anilid, $BrCH_2CO.NHCH_2CO.NHC_6H_5$.

Eine Lösung von 0.5 g Bromacetyl-glycinazid in trocknem Äther wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin (0.5 g) versetzt. Nach 12-stündigem Stehen in der Kälte schied sich aus der braunen Flüssigkeit das Anilid in kleinen, etwas bräunlich gefärbten Nadeln aus. Diese wurden abfiltriert und mit Äther gut gewaschen. Erhalten 0.5 g.

0.1017 g Sbst.: 9.3 ccm N (10°, 759 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N_2Br$ (271). Ber. N 10.33. Gef. N 10.88.

Die Substanz krystallisiert aus Äther und Alkohol in kleinen, büschelförmig verwachsenen Nadeln. Schmp. 161—162°.

Bromacetyl-amidomethyl-urethan,
$BrCH_2CO.NHCH_2.NHCO_2C_2H_5$.

2.5 g Bromacetyl-glycinhydrazid-hydrobromid wurden in der früher beschriebenen Weise mit 0.7 g Natriumnitrit in das Azid übergeführt

und die ätherische Lösung des letzteren nach dem Trocknen mit Chlorcalcium mit 10 ccm absolutem Alkohol gemischt. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad bis zur Verjagung des Äthers vorsichtig erwärmt und die zurückbleibende alkoholische Lösung noch eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht. Schon in der Hitze fiel das Urethan als weißes, krystallinisches Pulver aus. Beim Erkalten krystallisierte die Hauptmenge in schönen, weißen Blättern. Erhalten 1 g.

0.1239 g Sbst.: 13.2 ccm N (9°, 751 mm). — 0.1688 g Sbst.: 0.1338 g AgBr (nach Carius).

$C_6H_{11}O_3N_2Br$ (239). Ber. N 11.71, Br 33.48.
Gef. » 12.59[1]), » 33.73.

Aus heißem Alkohol erhält man die Substanz in farblosen Blättern, die bei 154—155° schmelzen.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diazoacetyl-glycin-hydrazid.

Jodacetyl-glycin-hydrazid-hydrojodid.

2 g fein pulverisiertes Diazoacetyl-glycinhydrazid wurden in 40 ccm absolutem Alkohol suspendiert, in Eiswasser gekühlt und Jodwasserstoffgas vorsichtig eingeleitet. Das gelbe Diazohydrazid ging fast vollständig in Lösung unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung und starker Rotfärbung durch ausgeschiedenes Jod. Die alkoholische Lösung wurde im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure und Ätzkali zur Trockne eingedampft, wobei ein sehr schweres, durch Jod stark verunreinigtes Pulver hinterblieb. Es konnte von Jod durch Ausziehen mit Äther nicht vollständig befreit werden. Beim Übergießen mit Äther geht zwar Jod in Lösung, aber beim Wiederholen der Operation nimmt der Äther immer wieder neues Jod auf unter allmählicher Zersetzung des Salzes. In Wasser löste sich das mit Äther behandelte Hydrojodid nicht vollständig auf; es hinterblieb eine kleine Menge eines weißen, unlöslichen Pulvers, dessen Untersuchung weiter unten (S. 2465) beschrieben wird.

Das Hydrojodid wurde nicht analysiert, da es sich als unmöglich erwies, es in reinem Zustand zu erhalten.

Jodacetyl-glycin-benzal-hydrazid, $JCH_2CO.NHCH_2CO.NHN:CHC_6H_6$.

1.5 g rohes Jodacetyl-glycinhydrazid-hydrojodid wurden mit 50 ccm kaltem Wasser behandelt, von dem unlöslichen Rückstand abfiltriert,

[1]) Siehe Anmerkung auf S. 2462.

eine Lösung von 0.6 g Benzaldehyd in 100 ccm Wasser zugegeben und das Gemisch kräftig geschüttelt. Es entstand sofort ein voluminöser, schwach gelb gefärbter Niederschlag. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wurde das Produkt mit einem Gemisch von Alkohol und Äther und schließlich mit reinem Äther ausgekocht. Erhalten 1.2 g.

0.1462 g Sbst.: 16.1 ccm N (18°, 725 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_3J$ (345). Ber. N 12.18. Gef. N 12.07.

Fast weißes, scheinbar amorphes Pulver, das bei 177—179° schmilzt. In Wasser und in Äther ist es unlöslich. Durch Kochen mit heißem Alkohol wird es langsam unter Zersetzung aufgelöst.

Jodacetyl-glycin-azid, $JCH_2CO.NHCH_2CO.N_3$.

4 g frisch bereitetes Hydrojodid wurden in wenig Wasser gelöst, die trübe, tiefbraune Flüssigkeit stark gekühlt, mit Äther überschichtet und mit 1 g Natriumnitrit in wäßriger Lösung versetzt. Die Lösung färbte sich durch das gebildete Jod noch tiefer braun, während sich gleichzeitig das Azid ausschied. Es wurde möglichst schnell mit Äther mehrfach ausgezogen, die tiefbraune ätherische Lösung mit wenig Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein mit freiem Jod stark verunreinigter, krystallinischer Rückstand. Dieser wurde zur Entfernung des Jods im Vakuum über Ätzkali stehen gelassen und so das Azid in rein weißen Blättchen erhalten. Ausbeute 0.5 g. Auf dem Spatel schmilzt das Azid in der Flamme zunächst, dann verpufft es.

Jodacetyl-amidomethyl-urethan,
$JCH_2CO.NHCH_2.NHCO_2C_2H_5$.

Eine Lösung von 0.5 g reinem Jodacetyl-glycinazid in 10 ccm trocknem Äther wurde mit 10 ccm absolutem Alkohol versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Beim Abkühlen fiel das gebildete Urethan in Form prachtvoller, weißer Blättchen aus. Diese wurden abfiltriert, mit kaltem Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Schmp. 171° unter Gasentwicklung. Erhalten 0.5 g.

0.1170 g Sbst.: 0.1052 g CO_2, 0.0408 g H_2O. — 0.1104 g Sbst.: 0.0925 g AgJ (nach Carius).

$C_6H_{11}O_3N_2J$ (286). Ber. C 25.17, H 3.85, J 44.40.
Gef. » 24.52, » 3.90, » 45.29.

Verbindung $C_8H_{13}O_3N_3J$ (Jodacetyl-glycin-äthyl-hydrazid?).

I. Versuch.

2 g rohes Jodacetyl-glycinhydrazid-hydrojodid wurden mit kaltem Wasser behandelt; dabei blieben 0.5 g ungelöst. Die ungelöste Sub-

stanz wurde abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol blieben bei diesem Versuch nur Spuren einer hochschmelzenden Verbindung zurück (vergl. Versuch II); aus dem alkoholischen Filtrat schied sich die Substanz wieder aus in weißen, mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 147—148°.

II. Versuch.

Nach der Einwirkung von Natriumnitrit auf das rohe Jodacetylglycinhydrazid-hydrojodid und nach dem Ausziehen des gebildeten Azids mit Äther blieb in der wäßrigen Salzlösung ein weißes, schwer lösliches Pulver zurück. Dieses wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus 4 g Hydrojodid waren ungefähr 1 g dieser Substanz entstanden. In kochendem absolutem Alkohol löste sich die Substanz zum größten Teil auf. Der geringe Rückstand zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzte sich unter Verkohlung von 200° an: Er wurde nicht näher untersucht. Aus dem heißen alkoholischen Filtrat krystallisierten beim Abkühlen weiße, mikroskopische Nadeln von Schmp. 147—148° aus. Diese waren völlig identisch mit dem bei Versuch I. erhaltenen Präparat.

Präparat aus Versuch I.

0.1234 g Sbst.: 0.1162 g CO_2, 0.0434 g H_2O. — 0.1026 g Sbst.: 0.0843 g AgJ (nach Carius).

Präparat aus Versuch II.

0.1196 g Sbst.: 0.1145 g CO_2, 0.0452 g H_2O. — 0.1240 g Sbst.: 15.9 ccm N (16°, 744 mm). — 0.1208 g Sbst.: 15.4 ccm N (13°, 726 mm). — 0.1413 g Sbst.: 0.1166 g AgJ (nach Carius).

Berechnet für $C_6H_{12}O_2N_3J$ (285):	Gefunden: I.	II.
C 25.27	25.68	26.11
H 4.21	3.94	4.23
N 14.73	—	14.55, 14.31
J 44.56	44.42	44.61

Dieses, wie wir gesehen haben, um ein C_2H_4 reichere Derivat des Jodacetyl-glycinhydrazids[1]) ist in warmem Alkohol leicht löslich, in kaltem dagegen schwer; in Äther ist es unlöslich. Von kaltem Wasser wird es sehr schwer benetzt; mit viel heißem Wasser kräftig geschüttelt, geht es allmählich in Lösung: Beim Abkühlen scheidet sich aber die Substanz dann nicht wieder aus; die klare wäßrige Lösung hinterließ nach dem Verdunsten im Vakuum einen Rückstand, welcher nunmehr bei 102—104° unter vollständiger Zer-

[1]) Vergl. den theoretischen Teil.

setzung schmolz und in Wasser bedeutend leichter löslich war als die ursprüngliche Substanz.

0.7 g des Körpers $C_6H_{12}O_2N_3J$ wurden durch kräftiges Schütteln mit 150 ccm kochendem Wasser in Lösung gebracht, nach dem Erkalten mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Benzaldehyd geschüttelt. Es entstand sofort ein voluminöser, weißer Niederschlag, der abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 0.7 g. Um die Substanz möglichst rein zu erhalten, wurde sie mehrfach mit Äther ausgekocht. Diese Benzalverbindung schmolz bei 177—180° unter Zersetzung und erwies sich mit dem vorher beschriebenen Jodacetyl-glycin-benzal-hydrazid, $C_{11}H_{12}O_2N_3J$, als identisch.

0.1530 g Sbst.: 0.2128 g CO_2, 0.0506 g H_2O. — 0.1354 g Sbst.: 14.6 ccm N (15°, 741 mm). — 0.1322 g Sbst.: 0.0909 g AgJ (nach Carius).

$C_{11}H_{12}O_2N_3J$ (345). Ber. C 38.26, H 3.48, N 12.18, J 36.81.
Gef. » 37.93, » 3.70, » 12.24, » 37.17.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diazoacetyl-glycin-amid.

Jodacetyl-glycin-amid, $JCH_2CO.NHCH_2CO.NH_2$.

1 g reines Diazoacetyl-glycinamid [1]) wurde in der 25-fachen Menge absoluten Alkohols suspendiert und Jodwasserstoffgas vorsichtig eingeleitet. Unter Stickstoff-Entwicklung ging das gelbe Diazoamid zum größten Teil in Lösung, und die Flüssigkeit wurde gleichzeitig durch freies Jod stark gefärbt. Beim Eindampfen im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure und Ätzkali hinterblieb ein braunes, schweres Pulver, welches durch freies Jod verunreinigt war. Das letztere konnte hier durch wiederholtes Ausziehen mit Äther völlig entfernt werden. Der so von Jod befreite Rückstand löste sich beinahe vollständig in 50 ccm kochendem absolutem Alkohol auf; nach dem Abfiltrieren und Erkalten schieden sich schöne, glitzernde, weiße Nadeln und Blättchen ab. Erhalten 0.9 g umkrystallisiertes Produkt.

0.1135 g Sbst.: 0.0854 g CO_2, 0.0337 g H_2O. — 0.1992 g Sbst.: 0.1915 g AgJ (nach Carius).

$C_4H_7O_2N_2J$ (242). Ber. C 19.83, H 2.89, J 52.48.
Gef. » 20.52, » 3.32, » 51.97.

Bei raschem Erhitzen schmilzt Jodacetyl-glycinamid bei 173—175°.

---

[1]) Curtius und Thompson, diese Berichte **39**, 1384 [1906].

380. R. Stollé: Hydrazi-dicarbon-hydrazid.

(Eingegangen am 15. August 1910.)

Hydrazi-dicarbonsäureester liefert, mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 100° erhitzt, Diharnstoffdiammonium[1]). Dasselbe entsteht auch bei mehrtägigem Kochen von Ester mit Hydrat in alkoholischer Lösung und scheidet sich infolge seiner Schwerlöslichkeit ab. Beim Ausschütteln der Mutterlaugen mit Benzaldehyd habe ich die Benzylidenverbindung des Hydrazidicarbonhydrazids herausarbeiten können und mit Hrn. Dr. K. O. H. Leverkus[2]) untersucht.

Dibenzyliden-hydrazi-dicarbonhydrazid, $C_6H_5.CH:N.NH.CO.NH.NH.CO.NH.N:CH.C_6H_5$, krystallisiert aus heißem Alkohol in feinen Blättchen vom Schmp. 229°, die ein Molekül Wasser enthalten.

0.1504 g Sbst.: 0.307 g CO_2, 0.07 g H_2O. — 0.2374 g Sbst.: 52.5 ccm N (27°, 757 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_6 + H_2O$. Ber. C 56.14, H 5.26, N 24.56.
Gef. » 55.66, » 5.17, » 24.31.

1.2034 g Sbst., bei 110° bis zu konstantem Gewicht getrocknet, verloren 0.0668 g.

$C_{16}H_{16}O_2N_6 + H_2O$. Ber. H_2O 5.20. Gef. H_2O 5.55.

0.1749 g Sbst. (getrocknet): 0.3778 g CO_2, 0.0862 g H_2O. — 0.1185 g Sbst. (getrocknet): 26.4 ccm N (12°, 755 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_6$. Ber. C 59.20, H 4.93, N 25.90.
Gef. » 58.92, » 5.47, » 26.14.

Dibenzyliden-hydrazidicarbonhydrazid ist schwer auch in heißem Alkohol, nicht in Wasser und Äther löslich.

Salzsaures Hydrazi-dicarbonhydrazid wurde nach Spaltung der Benzylidenverbindung mit heißer Salzsäure und Abblasen des Benzaldehyds mit Wasserdampf aus der stark eingeengten Lösung durch Fällung mit konzentrierter Salzsäure gewonnen und krystallisiert aus wenig Wasser in kleinen, glänzenden Prismen, die sich bei etwa 203° zersetzen.

0.3382 g Sbst.: 111 ccm N (14°, 744 mm). — 0.188 g Sbst.: 0.2424 g AgCl.

$C_2H_8O_2N_6, 2HCl$. Ber. N 38.00, Cl 32.13.
Gef. » 37.60, » 31.88.

---

[1]) Curtius und Heidenreich, diese Berichte **27**, 2684 [1894]; Journ. f. prakt. Chem. [2] **52**, 481 [1895].

[2]) Über die Gewinnung von Azoverbindungen aus sekundären Hydraziden. Inaug.-Diss. Heidelberg 1909.

Das Chlorhydrat ist sehr leicht in Wasser mit saurer Reaktion, nur sehr schwer in Alkohol, auch in der Hitze, löslich. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung nach und nach in der Kälte, schnell beim Erhitzen.

Das Anisaldehyd-Kondensationsprodukt ist nur wenig, auch in der Hitze, in Alkohol, nicht in Wasser löslich. Schmp. 218°.

0.1636 g Sbst.: 31.5 ccm N (15°, 743 mm).

$C_{18}H_{20}O_4N_6$. Ber. N 21.87, Gef. N 21.92.

Das Salicylaldehyd-Kondensationsprodukt löst sich, auch in der Hitze, kaum in Alkohol, nicht in Äther und Wasser. Schmp. 238°.

0.1274 g Sbst.: 26.8 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_6$. Ber. N 23.60. Gef. N 23.50

Die Darstellung des Hydrazi-dicarbonhydrazids selbst aus dem salzsauren Salz gelang zunächst nicht.

Hr. stud. R. Krauch, der die Fortsetzung der Untersuchung unternommen hat, konnte dann Hydrazi-dicarbonhydrazid als solches unmittelbar bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Hydrazi-dicarbonester gewinnen.

25 g (1 Mol.) Hydrazi-dicarbonsäureester wurden mit 30 g (4 Mol.) Hydrazinhydrat eine Stunde lang im Wasserbad auf 70° erhitzt, dann bei der gleichen Temperatur im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde zur Entfernung unveränderten Esters mit Alkohol ausgekocht, darauf wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 10—12 g.

Hydrazi-dicarbonhydrazid, $H_2N.NH.CO.NH.NH.CO.NH.NH_2$, krystallisiert aus Wasser in monoklinen Prismen vom Schmp. 196° je nach den Bedingungen wasserfrei oder mit einem Molekül Krystallwasser.

0.1971 g Sbst.: 0.1176 g CO_2, 0.1007 g H_2O. — 0.2096 g Sbst.: 103.7 ccm N (17°, 753 mm).

$C_2H_8O_2N_6$. Ber. C 16.32, H 5.40, N 56.67.
Gef. » 16.25, » 5.72, » 56.63.

0.2506 g Sbst.: 0.1348 g CO_2, 0.1309 g H_2O. — 0.1781 g Sbst.: 77.2 ccm N (22°, 751 mm).

$C_2H_8O_2N_6 + H_2O$. Ber. C 14.46, H 6.03, N 50.60.
Gef. » 14.67, » 5.85, » 50.62.

Hydrazi-dicarbonhydrazid löst sich leicht in heißem, schwerer in kaltem Wasser, kaum in Alkohol; reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte, Fehlingsche Lösung in der Wärme. Es liefert, in saurer Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt, die obenerwähnte Benzylidenverbindung, und, aus der Lösung in verdünnter Salzsäure mit konzentrierter Salzsäure gefällt, das Bischlorhydrat.

0.1352 g Sbst.: 46 ccm N (21°, 752 mm). — 0.2000 g Sbst.: 0.2538 g AgCl.

$C_2H_8O_2N_6, 2HCl$. Ber. N 38.00, HCl 32.72.
Gef. » 38.15, » 32.62.

Das in Wasser ziemlich schwer lösliche schwefelsaure Salz krystallisiert aus heißem Wasser in außergewöhnlich stark lichtbrechenden Prismen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten und sich bei 210° unter Gasentwicklung zersetzen.

0.1551 g Sbst.: 43.5 ccm N (19.5°, 747 mm). — 0.3087 g Sbst.: 0.2742 g $BaSO_4$.

$C_2H_8O_2N_6, H_2SO_4 + H_2O$. Ber. N 31.44, H_2SO_4 37.13.
Gef. » 31.53, » 37.31.

Das bei Einwirkung von Natriumnitrit auf das salzsaure Salz gewonnene Hydrazi-dicarbonazid schmilzt bei 146°, detoniert, schnell und höher erhitzt, außerordentlich lebhaft. Es ist mit größter Vorsicht zu handhaben, da verschiedentlich, vielleicht infolge der Bildung sehr unbeständiger Zersetzungsprodukte, schon bei der geringsten Erschütterung, Explosion eintrat.

Hydrazi-dicarbonazid liefert mit Alkohol gekocht Hydrazi-dicarbonsäureester, mit Anilin in ätherischer Lösung erwärmt, Hydrazi-dicarbonanilid und setzt sich ebenso mit Äthylamin und Phenylhydrazin beim Erwärmen in benzolischer Lösung auf 70° um.

Hydrazi-dicarbon-äthylamid krystallisiert aus heißem Wasser in Blättchen vom Schmp. 255°, ist ziemlich schwer auch in heißem Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Äther löslich. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehlingsche Lösung beim Erwärmen und wird durch Zusatz verdünnter Chlorkalklösung vorübergehend schwach gelb gefärbt.

0.2000 g Sbst.: 58.8 ccm N (24°, 749 mm).

$C_6H_{14}O_2N_4$. Ber. N 32.19. Gef. N 32.32.

Hydrazi-dicarbon-phenylhydrazid schmilzt bei 213° unter Gasentwicklung, ist ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol, wenig in Wasser löslich. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte und färbt sich auf Zusatz verdünnter Chlorkalklösung unbeständig rot.

0.2118 g Sbst.: 53.8 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N_6$. Ber. N 28.00. Gef. N 28.13.

Die Untersuchung soll nach verschiedenen Richtungen, Darstellung der entsprechenden Azoverbindungen, Zersetzung des Azids in indifferenten und Stickstoffwasserstoffsäure abspaltenden Mitteln usw., fortgesetzt werden.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

391. R. Stollé:
Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzilsäure.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 15. August 1910.)

H. Meyer[1]) hat bei Einwirkung von Thionylchlorid auf Diphenylglykolsäure Benzophenon erhalten und gibt für die Bildung desselben die Gleichung:

$$(C_6H_5)_2C<\begin{matrix}O.SO.Cl\\CO.Cl\end{matrix}=(C_6H_5)_2CO+SOCl_2+CO.$$

Läßt man dagegen Thionylchlorid (3 Mol.) auf Benzilsäure (1 Mol.) in Tetrachlorkohlenstofflösung oder einem sonst geeigneten Verdünnungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage einwirken, so scheidet sich Diphenyl-chlor-essigsäure[2]) in großen glänzenden Krystallen in guter Ausbeute ab. Weitere Mengen lassen sich noch durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum gewinnen[3]).

Wird Benzilsäure (1 Mol.) in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Thionylchlorid (6 Mol.) mehrere Tage am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, so wird beim Einengen der Lösung das bei 129° schmelzende Diphenyl-chlor-essigsäure-anhydrid erhalten.

0.2057 g Sbst.: 0.5303 g CO_2, 0.0852 g H_2O. — 0.2048 g Sbst.: 0.1208 g AgCl.

$C_{28}H_{20}O_3Cl_2$. Ber. C 70.73, H 4.22, Cl 14.94.
Gef. » 70.31, » 4.64, » 14.58.

Für einen auf diese Weise aus Benzilsäure entstehenden Körper von der Zusammensetzung $C_{28}H_{20}O_3Cl_2$ kommen drei Formeln in Betracht:

I. $\begin{matrix}(C_6H_5)_2CCl.CO\\(C_6H_5)_2CCl.CO\end{matrix}>O.$ II. $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C.CO.Cl\\O\\(C_6H_5)_2C.CO.Cl\end{matrix}$

III. $(C_6H_5)_2CCl.CO.O.\underset{\underset{CO.Cl}{|}}{C}(C_6H_5)_2.$

[1]) Monatsh. f. Chem. 22, 792 [1901].

[2]) Diese Berichte 36, 145 [1903].

[3]) Nach dem gleichen Verfahren habe ich mit Hrn. Dr. K. Freund Diphenylen-glykolsäure in Diphenylen-chlor-essigsäure, derbe Krystalle aus Benzol, Schmp. 171°, überführen können. Vergl. »Über die Hydrazinodiphenylessigsäure.« Inaug.-Diss. Heidelberg 1910, S. 43.

Daß Formel I dem bei 129° schmelzenden Körper zukommt, ergibt sich, von Umlagerungsmöglichkeiten abgesehen, daraus, daß er auch aus Diphenyl-chlor-essigsäure beim Erwärmen mit Thionylchlorid in Tetrachlorkohlenstofflösung gewonnen wird. Im Einklang steht auch das Verhalten gegen Anilin in ätherischer Lösung, wobei Diphenyl-anilido-essigsäure[1]) (Schmp. 168°) und das sodaunlösliche, aus Alkohol in feinen Nädelchen vom Schmp. 181° krystallisierende Diphenyl-anilido-essigsäure-anilid gewonnen wurden.

0.2064 g Sbst.: 13.8 ccm N (24°, 755 mm).

$C_{26}H_{22}ON_2$. Ber. N 7.40. Gef. N 7.44.

Diphenyl-anilido-essigsäure-anilid entsteht auch bei Einwirkung von Diphenyl-chlor-essigsäure-chlorid auf Anilin. Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzilsäure in Tetrachlorkohlenstofflösung bei gewöhnlicher Temperatur konnte neben Diphenyl-chlor-essigsäure in einem Falle ein sodaunlöslicher, aus Essigester in kompakten Krystallen ausfallender Körper herausgearbeitet werden vom Schmp. 119°, dessen Bildung auch bei Einwirkung von Thionylchlorid in Essigester in der Hitze und von Phosphorpentachlorid auf Benzilsäure beobachtet wurde.

0.2054 g Sbst.: 0.5303 g CO_2, 0.087 g H_2O. — 0.2078 g Sbst.: 0.1269 g AgCl.

$C_{28}H_{30}O_3Cl_2$. Ber. C 70.73, H 4.22, Cl 14.94.
Gef. » 70.41, » 4.74, » 14.75.

Die weitere Untersuchung muß zeigen, ob das der Formel II entsprechende Tetraphenyl-diglykolsäurechlorid vorliegt. Bei Einwirkung von Anilin in ätherischer Lösung wurde ein sodaunlöslicher Körper vom Schmp. 134° erhalten, dessen Stickstoffgehalt ungefähr dem für das Tetraphenyl-diglykolsäureanil berechneten entspricht. Ebenso steht die eingehende Untersuchung eines bei 193° schmelzenden chlorhaltigen Nebenproduktes noch aus.

Die Trennung der verschiedenen Reaktionsprodukte ist dadurch erschwert, daß bei Behandlung mit Sodalösung zur Abscheidung der Säuren Chlor zum Teil oder vollständig wieder durch Hydroxyl ersetzt wird. Diphenyl-chlor-essigsäure ist in sodaalkalischer Lösung schon nach kurzer Frist vollständig in Benzilsäure übergegangen.

Bei mehrtägigem Schütteln einer ätherischen Lösung von Diphenyl-chlor-essigsäure-anhydrid (Schmp. 129°) mit Sodalösung wurde ein chlorfreies ätherlösliches Produkt gewonnen, das beim Eindunsten der ätherischen Lösung zunächst ölig zurückblieb, beim Wiederaufnehmen mit Äther und Eindunsten im Vakuumexsiccator dann eine stark aufgehende, schaumige Masse bildete. Diese beginnt, im Schmelz-

[1]) Diese Berichte **22**, 1213 [1889].

punktsröhrchen erhitzt, schon bei etwa 60° weich zu werden und schmilzt ganz unscharf gegen 90° unter Blasenbildung, ist sehr leicht löslich in Äther und aus dieser Lösung unter den geeigneten Bedingungen durch Petroläther flockig ausfällbar. Der Art der Bildung nach könnte Benzilsäure-anhydrid in einfacher oder polymerer Form vorliegen.

Diphenyl-chlor-essigsäure-anhydrid liefert, mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzollösung gekocht, ein nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 194° schmelzendes Produkt, welches sich als identisch mit Benzilid[1]) erwies. Die Bildung desselben aus Diphenyl-chlor-essigsäure-anhydrid spricht, von der Möglichkeit einer Umlagerung abgesehen, dem Benzilid die Formel des Tetraphenyl-diglykolsäure-anhydrids zu, mit der die älteren Bildungsweisen[2]) nicht im Widerspruch stehen.

Die Untersuchung soll in verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

---

392. Franz Sachs und Gerh. Mosebach: Zur Kenntnis des Acenaphthens.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 12. August 1910.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

Die einfacheren Derivate des Acenaphthens sind bisher noch sehr wenig untersucht und zum Teil unbekannt. Dies liegt daran, daß dieser Kohlenwasserstoff früher ein schwierig zu beschaffendes, kostspieliges Präparat war, während es jetzt bedeutend leichter zu haben ist.

Wir beabsichtigen daher, die in der Chemie des Acenaphthens noch zahlreich bestehenden Lücken auszufüllen und berichten heute kurz über die Halogenderivate, die wir nach der Sandmeyerschen Reaktion aus dem von F. Quincke im Jahre 1888 (Dissertation) eingehend untersuchten 4-Amino-acenaphthen darstellten.

---

[1]) Eine Probe wurde mir in liebenswürdiger Weise von Hrn. Prof. Staudinger zur Verfügung gestellt.

[2]) Klinger und Standke, diese Berichte 22, 1213 [1889]. Einhorn und Mettler, diese Berichte 35, 3638 [1902]. K. Dyckerhoff, »Beiträge zur Autoxydation organischer Stoffe«. Diss., Karlsruhe 1910.

Schon bei der Diazotierung des Amino-acenaphthens war eine auffällige Erscheinung zu beobachten, das Auftreten einer intensiv dunkelgrünen Farbe, die allerdings nicht ohne Analogie dasteht, denn auch das Amino-fluoren wird bei der Einwirkung von salpetriger Säure intensiv gelb[1]).

Die Umwandlung der Diazoverbindung in die Halogenderivate erfolgte in üblicher Weise beim Chlor- und Bromkörper mittels der Cuprosalze, bei dem Jodkörper durch freie Jodwasserstoffsäure. Die Ausbeuten ließen zu wünschen, am besten waren sie noch beim Jod-acenaphthen, doch ist diese Substanz ziemlich leicht zersetzlich.

Die drei Halogenverbindungen sind einander sehr ähnlich; sie schmelzen zwischen 50° und 63°, sind farblos und krystallisieren gut. Bekannt war von ihnen nur die Bromverbindung, die Graebe[2]) durch direkte Bromierung des Acenaphthens in Chloroformlösung erhalten hatte. An ihr hatte Graebe auch die Konstitutionsbestimmung durchgeführt, die ergeben hatte, daß ein 4-Bromderivat vorlag. Durch unsere Untersuchung, Darstellung aus dem 4-Amino-acenaphthen, wird die Graebesche Formel bestätigt.

Mit der weiteren Untersuchung der Acenaphthenderivate, insbesondere der Darstellung des Phenols der Acenaphthenreihe, sowie der Einwirkung von Schwefelsäure und ihrer Chloride auf den Kohlenwasserstoff sind wir beschäftigt; wir bitten, uns dieses Gebiet einstweilen überlassen zu wollen.

Experimentelles.

I. 4-Chlor-acenaphthen.

1.7 g 4-Amino-acenaphthen (dargestellt nach F. Quincke, l. c., derbe hellgelbe Nadeln aus Ligroin, Schmp. 108°) wurden in 90 ccm Wasser und 8 ccm 20-proz. Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit 10 ccm *n*-Natriumnitritlösung versetzt. Es entsteht schon beim ersten Tropfen eine intensiv grüne Lösung, die dann in eine Suspension dunkelgrüner Teilchen in einer olivgrünen Flüssigkeit übergeht. Diese Flüssigkeit kuppelt in gewöhnlicher Weise mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen, die aber einstweilen noch nicht näher untersucht sind.

Zur Darstellung der Halogenverbindung muß man einen größeren Überschuß von Säure anwenden. Zu diesem Zwecke wurden 2.5 g Amino-acenaphthen fein gepulvert, mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure zu einer Paste verrieben und diese unter Kühlung mit einer

---

[1]) O. Diels, diese Berichte **34**, 1760 [1901].

[2]) Ann. d. Chem. **327**, 85.

Kältemischung mit einer Lösung von 0.43 g $NaNO_2$ in 5 ccm Wasser versetzt. Es entsteht so ein dunkelgrüner Brei, der 6 Stunden im Eisschrank stehen blieb und dann in eine Lösung von 2 g Kupferchlorür in 20 ccm konzentrierter Salzsäure langsam eingegossen wurde, wobei die Temperatur auf 60—70° gehalten wurde. Dann ließ man das Reaktionsprodukt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Am nächsten Tage wurde mit Wasserdampf destilliert. Hierbei ging ein hellgelbes, zum Teil im Kühler erstarrendes Öl über. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol wurden feine Krystallnädelchen erhalten, die zwischen 62.5° und 63° scharf schmelzen und leicht löslich sind.

$C_{12}H_9Cl$. Ber. C 76.37, H 4.83, Cl 18.75.
Gef. » 76.18, » 4.97, » 18.75.

II. 4-Brom-acenaphthen.

Darstellung wie oben unter Anwendung von Bromwasserstoffsäure des spez. Gewichts 1.49 und 2.6 g Kupferbromür. Schwach rötlichgelbe Blättchen vom Schmp. 51.5°, die in ihren Eigenschaften mit den von Graebe angegebenen (l. c.) übereinstimmten.

III. 4-Jod-acenaphthen.

3.2 g Amino-acenaphthen-Sulfat (gut krystallisierende Nadeln) wurden in verdünnter Schwefelsäure diazotiert. Nach einstündigem Stehen wurden 3.2 g rauchende Jodwasserstoffsäure hinzugegeben, wobei ein brauner, flockiger Körper (Diazoperjodid?) ausfiel. Beim Kochen der Suspension setzte sich ein schwarzbraunes Öl ab, das mit Äther ausgezogen wurde. Der Äther wurde mit schwefliger Säure gewaschen, dann mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung von Spuren eines Phenols, darauf mit Tierkohle gekocht und im Vakuum eingedampft. Es hinterblieben hellgelbe, krystallinische Krusten, die viermal aus Alkohol krystallisiert wurden. So wurden feine, weiße Nädelchen erhalten, die zu Rosetten gruppiert sind. Sie schmelzen scharf bei 63—63.5°.

$C_{12}H_9J$. Ber. J 45.31. Gef. J 45.39.

393. G. Reddelien: Die katalytische Wirkungsweise des Zinkchlorids bei der Kondensation aromatischer Ketone mit Aminen.

(Eingegangen am 21. Juli 1910.)

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich gezeigt, daß man Benzophenon mit Anilin und dessen Derivaten leicht mit Hilfe von Zinkchlorid kondensieren kann. In gleicher Weise reagieren auch andere aromatische Ketone und Amine. Das Zinkchlorid wirkt hierbei als Katalysator, da schon sehr kleine Mengen die Kondensation bewerkstelligen. Setzt man statt des Zinkchlorids eine kleine Menge des entsprechenden Zinkchlorid-Aminsalzes, z. B. bei der Kondensation zwischen Benzophenon und Anilin, das Anilin-Zinkchlorid, $ZnCl_2(NH_2.C_6H_5)_2$, hinzu, so geht die Reaktion in völlig gleicher Weise vor sich. Die katalytische Wirkung des Chlorzinks bleibt aber aus, wenn das Amin mit ihm keine additionellen Verbindungen gibt, z. B. beim *m*-Nitranilin, *m*-Amidophenol. Das deutet darauf hin, daß die Chlorzink-Aminverbindungen den katalytischen Vorgang bedingen. Zwischen dem Keton und dem Amin allein verläuft die Reaktion in 2 Phasen[2]):

$$\text{I. } R_2C{:}O + NH_2.R = R_2C(OH).NH.R.$$

$$\text{II. } R_2C(OH).NH.C_6H_5 = R_2C{:}N.C_6H_5 + H_2O.$$

Da nun die Chlorzink-Aminverbindungen gar nicht hygroskopisch sind, sich im Gegenteil monatelang an der Luft unverändert aufbewahren lassen, kann sich ihre Wirksamkeit nur auf die Reaktion I erstrecken, und sie spielen die Rolle von Amin-Überträgern, während die Wasserabspaltung nur durch die hohe Temperatur (160°) hervorgerufen wird. — Freilich können die Zinkchlorid-Aminverbindungen vom Typus $ZnCl_2(Am)_2$ noch nicht die eigentlichen Katalysatoren sein etwa in dem Sinne, daß Amin abgespalten und wieder angelagert wird. Erhitzt man nämlich gleiche Mengen Benzophenon und Anilin-Zinkchlorid auf 160°, so geschieht keine Umsetzung. Die Reaktion setzt aber sogleich ein, wenn man jetzt Anilin zufügt. Umgekehrt wird Benzophenon-anil durch Zinkchlorid bei 160° teilweise zerstört unter Bildung von $ZnCl_2(NH_2.C_6H_5)_2$. Man muß vielmehr annehmen, daß die Verbindungen $ZnCl(Am)_n$ bei der hohen Temperatur und bei der Gegenwart von überschüssigem Amin in Verbindungen $ZnCl_2(Am)_n$, wo $n > 2$ ist, übergehen, und daß diese Anlagerungsprodukte leicht wieder zerfallen in $ZnCl_2(Am)_2 + (n - 2)$ Am.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 4759 [1909].

[2]) Dimroth und Zöppritz, diese Berichte **35**, 984—992 [1902].

Solche Zinksalze, z. B. $ZnCl_2(NH_3)_4$, sind in der Literatur öfter beschrieben[1]):

Der ganze Reaktionsverlauf formuliert sich dann:

I. $ZnCl_2 + 2NH_2.R = ZnCl_2(NH_2.R)_2$,

II. $ZnCl_2(NH_2.R)_2 + (n-2)NH_2.R = ZnCl_2(NH_2.R)_n$,

III. $(n-2)R_2CO + ZnCl_2(NH_2.R)_n = (n-2)R_2C(OH).NH.R + ZnCl_2(NH_2.R)_2$,

IV. $R_2C(OH).NH.R = R_2C{:}N.R + H_2O$.

Katalytisch wirksam sind außer dem Chlorzink-Anilin die Additionsverbindungen des Chlorzinks mit den Toluidinen, mit Xylidin und Phenylendiamin. (Bei letzterem wurden allerdings Unregelmäßigkeiten beobachtet.) — Bemerkt sei noch, daß in den Fällen, wo die katalytische Wirkung des Zinkchlorids ausbleibt, weil das Amin keine Additionsverbindung liefert, die Kondensation gleichwohl mit wasserfreiem Zinkchlorid durchgeführt werden kann; doch muß man höhere Temperaturen, längere Zeit und vor allem viel größere Mengen Zinkchlorid anwenden (z. B. beim *m*-Nitranilin). Das Zinkchlorid wirkt hierbei aber anders, nicht katalytisch, sondern einfach vermöge seiner Hygroskopizität als Wasser entziehendes Mittel.

Die Anwendung der Chlorzink-Aminverbindungen statt des wasserfreien Zinkchlorids als Kondensationsmittel hat ein praktisches Interesse in den Fällen, wo das Chlorzink wegen seiner Hygroskopizität schädliche Nebenwirkungen auslöst. Einen solchen Fall bietet die Darstellung des Acetophenon-anils. Für diesen Körper existiert bisher nur eine Darstellungsmethode: Claisen[2]) stellte die Substanz her durch Kochen des Acetophenon-acetals $C_6H_5.C(OC_6H_5)_2.CH_3$ mit Anilin. Direkt aus Anilin und Acetophenon konnte das Anil bisher nicht erhalten werden, da alle gewöhnlichen Kondensationsmittel nur eine Selbstkondensation des Ketons zu Dypnon resp. Triphenylbenzol verursachen[3]). So erhielt ich beim Erhitzen eines Gemisches von 6 g Acetophenon mit 7 g Anilin auf 180° bei Gegenwart von 2 g Zink-

---

[1]) Werner, Ztschr. f. anorg. Chem. **21**, 210 [1899]. — Base, Amer. Chem. Journ. **20**, 646, 660 [1898]. — André, Ann. chim. phys. [6] **3**, 66 [1884]. — Isambert, Compt. rend. **66**, 1261 [1868]. — Thoms, diese Berichte **20**, 743 [1887]. — Kuriloff, Ref. d. Ztschr. f. anorg. Chem. **15**, 344 [1897].

[2]) L. Claisen, diese Berichte **29**, 2931 [1896]. Hr. Geh.-Rat Claisen hat mich in liebenswürdiger Weise ermächtigt, meine Resultate bezüglich des Acetophenon-anils zu publizieren, obgleich seine eigenen Untersuchungen noch nicht abgeschlossen waren.

[3]) Vergl. Engler und Heine, diese Berichte **6**, 638 [1873].

chlorid neben geringen Mengen eines braunen Öls hauptsächlich nur lange, weiße Nadeln (Schmp. 170°), die sich als Triphenyl-benzol erwiesen. Sehr glatt vollzieht sich jedoch die Reaktion im gewünschten Sinne, wenn man statt Chlorzink das Zinkchlorid-Anilin verwendet. Das Verfahren ist folgendes: 20 g Acetophenon und 25 g Anilin werden im Ölbad auf 160° erhitzt und 1 g Zinkchlorid-Anilin hinzugegeben. Nach kurzer Zeit entweicht unter lebhafter Reaktion Wasserdampf. Man steigert die Temperatur während einer halben Stunde auf 180° und läßt dann erkalten. Zur öligen Schmelze, aus der beim Erkalten das komplexe Salz auskrystallisiert, gibt man etwas Chloroform und filtriert vom Zinksalz ab. (Letzteres wird durch Waschen mit wenig Äther rein weiß und kann zu einer neuen Kondensation direkt verwendet werden.) Das Chloroform wird verjagt und das zurückbleibende Öl bis 220° abdestilliert, der Rest im Vakuum fraktioniert. Bei 37 mm geht der Hauptanteil bei 198—200° als blaßgelbes Öl über, das in der Vorlage sehr rasch zu weißen Krystallen erstarrt. Aus den höheren Fraktionen läßt sich noch eine kleine Menge durch erneutes Destillieren gewinnen. Schmelzpunkt eines frisch hergestellten Präparats 41°. Ausbeute wechselnd. Im günstigsten Falle 18 g.

0.1520 g Sbst.: 0.4798 g CO_2, 0.0920 g H_2O. — 0.1046 g Sbst.: 0.3318 g CO_2, 0.0651 g H_2O.

$C_{14}H_{13}N$. Ber. C 86.11, H 6.71.
Gef. » 86.07, 86.45, » 6.77, 6.35.

Das Acetophenon-anil ist in den gebräuchlichen Solvenzien leicht löslich und wird durch verdünnte Mineralsäuren schon in der Kälte in Acetophenon (das Phenylhydrazon schmolz bei 105°) und Anilin gespalten. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv gelber Farbe. Das Acetophenon-anil hält sich in verschlossenen Gefäßen wohl, zerfließt aber an der Luft bald unter teilweiser Zersetzung. Bei der Kondensation bildet sich in kleiner Menge ein höher schmelzender Körper gleicher Zusammensetzung, der aber noch nicht näher untersucht ist.

Es mögen hier noch einige Keton-imide beschrieben werden, die mittels der Chlorzink- resp. Zinkchloridamin-Methode erhalten wurden.

1. Bis-diphenylmethylen-*p*-phenylendiamin, $(C_6H_5)_2C{:}N.C_6H_4.N{:}C(C_6H_5)_2$. 11 g Benzophenon und 5 g *p*-Phenylendiamin werden mit 1 g Zinkchlorid eine halbe Stunde auf 165—170° erhitzt, die Schmelze mit etwas Chloroform ausgekocht, filtriert und nach dem Verjagen des Chloroforms der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Rein goldgelbe, gezahnte Plättchen. Schmp. 180°.

0.1707 g Sbst.: 0.5482 g CO_2, 0.0857 g H_2O. — 0.3036 g Sbst.: 17.75 ccm N (19.5°, 753 mm).

$C_{32}H_{24}N_2$. Ber. C 88.03, H 5.54, N 6.43.
Gef. » 87.59, » 5.62, » 6.76.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Benzol: Lösungsmittel 21.64 g, 21.27 g; Sbst. 0.5048 g, 0.7850 g; Siedepunktserhöhung 0.145°, 0.197°. K = 2610.

Mol.-Gew. Ber. 436. Gef. 418, 487.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Anilin, schwer in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther. Durch heiße verdünnte Mineralsäuren wird sie leicht in die Komponenten gespalten.

Benzophenon und *p*-Phenylendiamin verbinden sich zum kleinen Teil bei ca. 165° auch ohne Kondensationsmittel. Es werden aber stets beide Amidogruppen des Phenylendiamins substituiert, wenn man auch das Verhältnis der Ausgangsstoffe ändert.

Das Zinksalz, das sich bei der Reaktion bildet, hat die Formel $ZnCl_2$, $NH_2.C_6H_4.NH_2$. Es kann auch durch Vermischen einer wäßrigen, neutralen Chlorzink- und einer Phenylendiaminlösung gewonnen werden. Weiße, mikroskopisch kleine, zu Büscheln verwachsene Nadeln.

0.3492 g Sbst.: 0.3946 g AgCl. — 0.2010 g Sbst.: 0.2336 g AgCl.
$ZnCl_2(NH_2.C_6H_4.NH_2)$. Ber. Cl 29.02. Gef. Cl 27.94, 28.74.

Das Salz ist sehr beständig, in Wasser, Äther und Chloroform unlöslich. sehr schwer löslich in Alkohol, krystallisiert daraus in kleinen Spießen. Durch Säuren oder Alkalien wird das Salz sehr rasch zerlegt.

2. Fluorenon-anil, $(C_6H_4)_2C:N.C_6H_5$. 5 g Fluorenon und 5 g Anilin werden bei 170° mit ca. 0.5 g Zinkchlorid oder 1 g Zinkchlorid-Anilin versetzt. Nach 20 Minuten ist die Reaktion beendet. Es wird wie bei 1. weiter verfahren. Goldgelbe Nadeln, rosettenförmig gruppiert. Schmp. 89° (aus Äther). Ausbeute 4 g.

0.1332 g Sbst.: 0.4370 g CO_2, 0.0638 g H_2O.
$C_{19}H_{13}N$. Ber. C 89.38, H 5.14.
Gef. » 89.48, » 5.36.

Die Substanz löst sich sehr leicht in Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther, fast gar nicht in Benzin. Beim Übergießen mit konzentrierter Salzsäure färbt sie sich rot und erleidet langsam Zersetzung in Fluorenon und Anilin. Durch verdünnte Mineralsäuren erfolgt die Spaltung erst beim Erwärmen.

3. Fluorenon-*p*-toluidin. Kondensation wie bei 2. Glänzend goldgelbe Nadeln, Schmp. 124° (aus Alkohol).

0.1536 g Sbst.: 0.5056 g CO_2, 0.0812 g H_2O. — 0.1490 g Sbst.: 0.4885 g CO_2, 0.0771 g H_2O.

$C_{20}H_{15}N$. Ber. C 89.19, H 5.62.
Gef. » 89.78, 89.41, » 5.91, 5.79.

Eigenschaften wie bei 2. Im Gegensatz zum Benzophenon-*p*-toluidin[1]) ist die vorliegende Substanz äußerst krystallisationsfähig.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 4760 [1909].

4. Diphenylenmethylen-*p*-amidophenol, $(C_6H_4)_2C:N.C_6H_4.OH$. Fluorenon und *p*-Amidophenol vereinigen sich relativ leicht. Schon bei 140° tritt Blasenentwicklung ein. Man erhitzt auf 170° und setzt dann ein wenig Zinkchlorid hinzu, um die Reaktion zu vervollständigen. Die Schmelze wird direkt aus Alkohol umkrystallisiert. Große, glänzend dunkelbraune Platten, welche beim Erhitzen oder längeren Liegen gelb werden unter Verlust von Krystallalkohol. Schmp. 218—219° unter Rotfärbung. Ausbeute ca. 5 g bei je 5 g Ausgangsmaterial.

0.6128 g Sbst. verloren, 1 Stunde auf 120° erhitzt, 0.0910 g.
$C_{19}H_{13}NO + 4C_2H_5.OH$. Ber. $C_2H_5.OH$ 14.51. Gef. $C_2H_5.OH$ 15.01.

0.1150 g Sbst.: 0.3563 g CO_2, 0.0515 g H_2O.
$C_{19}H_{13}NO$. Ber. C 84.10, H 4.83.
Gef. » 84.50, » 5.01.

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Äther, fast gar nicht in Ligroin. Die Substanz ist sehr beständig. Kochende, konzentrierte Salzsäure bewirkt erst eine geringe Zersetzung. In Alkalien löst sie sich mit dunkelroter Farbe und fällt beim Einleiten von Kohlendioxyd in gelben Flocken unverändert wieder aus.

5. Bis-diphenylenmethylen-*p*-phenylendiamin, $(C_6H_4)_2C:N.C_6H_4.N:C(C_6H_4)_2$. 11 g Fluorenon, 5 g Phenylendiamin und ca. 1 g Zinkchlorid werden bei 170° eine halbe Stunde erhitzt. Die erkaltete, schwarzrote Reaktionsmasse wird mit viel Chloroform ausgekocht (am besten im Soxhletschen Apparat). Aus der Lösung krystallisieren beim Erkalten reichliche Mengen von kleinen, glänzenden, roten Nadeln. Aus Chloroform-Äther-Gemisch in längeren Spießen. Schmp. 278°, Ausbeute 8 g.

0.1760 g Sbst.: 0.5737 g CO_2, 0.0646 g H_2O. — 0.1572 g Sbst.: 0.5132 g CO_2, 0.0644 g H_2O.
$C_{32}H_{20}N_2$. Ber. C 88.85, H 4.66.
Gef. » 88.90, 88.88, » 4.11, 4.58.

Die Substanz ist in allen Solvenzien schwer löslich. Am besten lösen Chloroform, Benzol und heißes Nitrobenzol. In Alkohol, Äther und Essigsäure auch in der Hitze sehr wenig löslich. Gegen verdünnte Mineralsäuren ist die Substanz auch beim Kochen ziemlich resistent, durch konzentrierte Säuren wird sie jedoch glatt in die Komponenten gespalten. — Fluorenon und *p*-Phenylendiamin vereinigen sich auch ohne Kondensationsmittel zum kleinen Teil bei ca. 170°.

Die Untersuchung wird weiter ausgedehnt, und zwar soll zunächst geprüft werden, ob bei anderen, in der organischen Chemie so zahlreich bekannten Zinkchlorid-Kondensationen vielleicht ähnliche Verhältnisse obwalten.

Ich kann nicht unterlassen, Hrn. Prof. F. J. Moore in Boston meinen besten Dank auszusprechen für das liebenswürdige Entgegenkommen, das er mir bei der Abgrenzung des Arbeitsgebietes bewiesen hat.

Leipzig, Phys.-chem. Institut, Juli 1910.

394. J. Houben und Karl M. L. Schultze: Über Carbithiosäuren. IV. Ester der Perthio-essigsäure, Perthio-propionsäure und Perthio-phenylessigsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1910.)

In den vorhergehenden Mitteilungen über die Carbithiosäuren ist gezeigt worden, daß sich die Salze dieser Säuren leicht durch Addition von Schwefelkohlenstoff an Organomagnesiumhaloide erzeugen und mit Mineralsäuren in die freien Säuren verwandeln lassen, von welchen eine Anzahl nicht nur aus der aromatischen, sondern auch aus der aliphatischen Reihe, so die Methyl-[2]), Äthyl-, *n*-Propyl- Isobutyl- und Isoamyl-carbithiosäure[3]) dargestellt und isoliert wurden. Die angegebene Methode hat zum erstenmal eine Reihe von Verbindungen vom Typus R.CSSH zugänglich gemacht. Denn wie aus dem geschichtlichen Teil der Abhandlung von Houben[4]) zu ersehen ist, lag vor den zitierten Untersuchungen nur eine einzige analysierte Verbindung dieser Reihe, nämlich das dithiobenzoesaure Quecksilber, $(C_6H_5.CSS)_2Hg$, vor, dessen Analysenwerte aber Differenzen bis zu 1.3 % von den berechneten aufweisen und die Carbithiosäuren als eine vor unseren Untersuchungen im wesentlichen noch unbekannte Körperklasse erscheinen lassen.

Von den Reaktionen der Carbithiosäuren haben wir bereits an mehreren Beispielen die leichte Bildung von Thiacyl-disulfiden, R.CS.S.S.CS.R, zeigen können. Eine Bildung von Anhydriden scheint weniger leicht vonstatten zu gehen. Indessen lassen sich leicht gemischte Anhydride von Carbithio- und Carbonsäuren herstellen, wenn man die Salze der Carbithiosäuren mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid usw. umsetzt. Diese Umsetzung tritt fast momentan ein, am bequemsten, wenn man direkt die ätherischen Halogenmagnesiumsalzlösungen, wie man sie durch Schwefelkohlenstoff aus Organomagnesiumhaloidlösungen erhält, mit Säurechloriden oder -anhydriden versetzt. Es fallen dann orange- bis ziegelrote Pulver aus, die zweifellos die gemischten Anhydride der Formel

R.CS.S.CO.R′

vorstellen, indessen infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht krystallisiert und gereinigt werden können, so daß die Analysen nicht ganz scharf stimmende Zahlen ergeben.

---

[1]) J. Houben und L. Kesselkaul, diese Berichte **35**, 3696 [1902].

[2]) J. Houben, diese Berichte **39**, 3219 [1906].

[3]) J. Houben und H. Pohl, diese Berichte **40**, 1303, 1725 [1907].

[4]) Diese Berichte **39**, 3219 [1906].

Wie Houben und Pohl gefunden haben[1]), lassen sich durch Umsetzung der Salze der Carbithiosäuren mit Alkylsulfaten leicht die Ester der Säuren gewinnen. Doch gelang es vorerst nicht, den auf diese Weise zunächst dargestellten Phenyl-carbithiosäure-methylester zu isolieren, da bei der Destillation Zersetzung eintrat. Wir schrieben dies der zersetzenden Wirkung beigemengten Methylsulfats zu, besonders seitdem I. Bloch und F. Höhn uns dahin deutende Beobachtungen mitgeteilt hatten[2]). Bei den unten folgenden Versuchen legten wir daher den größten Wert auf eine möglichst vollständige Befreiung der Carbithiosäureester von Methylsulfat vor der Destillation und kamen in der Tat nunmehr zu besseren Resultaten. Es gelang uns, eine Reihe von Estern der Carbithiosäuren in analysenreinem Zustande zu gewinnen und zu charakterisieren. Es sind schöne, rotgelbe Öle von erträglichem charakteristischem Geruch oder Krystalle von gelber Farbe. Die festen sind an der Luft weit weniger oxydabel, als die empfindlichen flüssigen Ester, krystallisieren gewöhnlich am besten aus Holzgeist und zeigen scharfe Schmelzpunkte.

Die Darstellung der Ester gestaltete sich zu einer außerordentlich bequemen, als wir fanden, daß man direkt von dem carbithiosauren Halogenmagnesiumsalz ausgehen kann, welches durch Addition von Schwefelkohlenstoff an Organomagnesiumsalze entsteht. Nur muß man vor Zugabe des Alkylsulfats erst mit Eis zersetzen und durch Zufügung einer genügenden Menge Salmiak die entstandene Magnesia in Lösung bringen.

Experimentelles.

Methyl-carbithiosäure-methylester (Perthio-essigsäure-methylester), $CH_3.CS.S.CH_3$.

8.6 g Magnesium in Spanform wurden mittels 50 g Methyljodids in ca. 150 ccm trocknen Äthers aufgelöst und bei Eiskälte allmählich mit 31.7 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach etwa 15 Stunden wurde das entstandene Carbithionat mit Eis versetzt, die sich ausscheidende Magnesia mit Salmiak in Lösung gebracht und die aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit durch Glaswolle filtriert, sodann die ätherische Schicht abgehoben und die wäßrige 2—3 mal mit Äther ausgezogen. Dies geschieht zur Entfernung nachher sehr störend wirkender Nebenprodukte. Allerdings läßt sich nicht vermeiden, daß etwas Carbithionat in den Äther übergeht.

---

[1]) Diese Berichte **39**, 3226 [1906].

[2]) Vergl. die Dissertation von F. Höhn: Untersuchungen über Wasserstoffpersulfid (Berlin 1909), S. 40.

Die ausgeätherte, rotgelbe Lösung wurde mit 22.2 g Methylsulfat geschüttelt. Es schied sich fast momentan ein rotgelbes Öl aus, das gründlich ausgeäthert, sodann der Wasserdampf-Destillation unterworfen wurde. Dadurch wird überschüssiges Methylsulfat schnell zerstört, allerdings auch ein namhafter Teil des Esters in ein rotbraunes Harz übergeführt. Das Destillat wurde ausgeäthert, die ätherischen Extrakte mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert und zwar nach Verjagen des Äthers unter vermindertem Druck. Durch zweimalige Destillation gewinnt man den Ester rein. Er bildet ein rotgelbes Öl und siedet unter 95 mm Druck bei 80—81°, unter 70 mm bei 71°; bei gewöhnlichem Druck zeigt er den Sdp. 142° und siedet in reinem Zustande fast unzersetzt, vorausgesetzt, daß man ihn vor dem Sauerstoff der Luft schützt, der ihn selbst bei Zimmertemperatur so rasch angreift, daß sich sofortiges Einschmelzen des Esters unmittelbar nach der Destillation empfiehlt. $d_4^{21} = 1.096$.

0.1695 g Sbst.: 0.2108 g CO_2, 0.0866 g H_2O. — 0.1637 g Sbst.: 0.7219 g SO_4Ba.

$C_3H_6S_2$. Ber. C 33.91, H 5.69, S 60.39.
Gef. » 33.92, » 5.72, » 60.55.

Zu den Analysen ist zu bemerken, daß das analysierte Material unmittelbar nach der Destillation auf Glaskügelchen abgezogen wurde. Die Schwefelbestimmung wurde nach Carius ausgeführt und die Substanz längere Zeit mit der Salpetersäure auf 280° erhitzt. Da die Substanz sauerstofffrei ist, ließ sich eine Totalanalyse ausführen. Die gefundenen Werte ergeben addiert 100.19.

Die Ausbeute betrug 3 g an reinem Ester. Wir haben später noch 200 g Methyljodid auf Perthioessigsäure-methylester verarbeitet und entsprechende Ausbeute erhalten. Dieselbe läßt sich aber anscheinend bedeutend verbessern, wenn das Übertreiben des Esters mit Wasserdampf vermieden und nur solange Dampf eingeleitet wird, bis das dem rohen Ester beigemengte Methylsulfat zerstört ist. Der Ester löst sich in organischen Lösungsmitteln mit rotgelber Farbe.

Äthyl-carbithiosäure-methylester (Perthio-propionsäure-methylester), $CH_3.CH_2.CS.S.CH_3$.

Zur Darstellung des Äthyl-carbithiosäure-methylesters wurde von 50 g Äthylbromid, 11.2 g Magnesium, 35 g Schwefelkohlenstoff, 200 ccm Äther und 28.9 g Methylsulfat ausgegangen, im übrigen ganz in derselben Weise, wie bei der Darstellung des geschwefelten Essigesters verfahren.

Der Ester bildet ein rotgelbes, charakteristisch riechendes Öl vom Sdp. 92—93° bei 70 mm und von 47° bei 11 mm Druck. In reinem Zu-

stande läßt er sich bei Luftabschluß auch unter gewöhnlichem Druck destillieren und siedet dann bei 159—160°. $d_4^{21} = 1.047$.

0.0826 g Sbst.: 0.1202 g CO_2, 0.0500 g H_2O. — 0.0676 g Sbst.: 0.0991 g CO_2, 0.0424 g H_2O. — 0.1916 g Sbst.: 0.7460 g SO_4Ba (Cariussche Methode).

$C_4H_8S_2$. Ber. C 39.94, H 6.71, S 53.35.
Gef. » 39.69, 39.98, » 6.77, 7.02, » 53.16.

Die Ausbeute an reinem Ester betrug wieder nur etwa 3 g. Denn auch hier verharzt bei der Destillation mit Wasserdampf ein beträchtlicher Anteil des Esters. Er löst sich in den meisten organischen Solvenzien mit rotgelber Farbe.

Benzyl-carbithiosäure-methylester (Perthio-phenylessigsäure-methylester), $C_6H_5.CH_2.CS.S.CH_3$.

Es wurde von 50 g Benzylchlorid, 9.6 g Magnesium, 30.1 g Schwefelkohlenstoff und 24.9 g Methylsulfat ausgegangen und wie in den beiden eben beschriebenen Fällen verfahren. Besonderer Wert ist darauf zu legen, daß die mit Eis und Salmiak versetzte Carbithionatlösung gründlich ausgeäthert wird. Denn sonst ist der bei der Destillation zu gewinnende Ester stark mit Dibenzyl verunreinigt, das sich nur schwer abtrennen läßt. Allerdings ist die Extraktion mit ziemlichen Verlusten verbunden, da sich das benzylcarbithiosaure Magnesiumchlorid, $C_6H_5.CH_2.CS.S.MgCl$, beträchtlich in Äther löst und also der wäßrigen Lösung merkbar entzogen wird. Da der Ester außerdem schwerer mit Wasserdampf flüchtig ist als die beiden beschriebenen Ester der Fettreihe, findet bei der Destillation im Dampfstrome eine stärkere Verharzung statt. So erhielten wir aus 200 g Benzylchlorid nur 7 g reinen Ester. Sdp. 149° bei 12 mm Druck. Unter gewöhnlichem Druck destilliert er bei ca. 280°, zersetzt sich bei der Destillation indessen fast vollständig. $d_4^{24} = 1.1389$.

0.1204 g Sbst.: 0.2623 g CO_2, 0.0592 g H_2O. — 0.1492 g Sbst.: 0.3731 g SO_4Ba (Cariussche Methode).

$C_9H_{10}S_2$. Ber. C 59.28, H 5.53, S 35.19.
Gef. » 59.42, » 5.50, » 34.34.

Die Substanz ist ein rotgelbes, in fast allen organischen Solvenzien lösliches Öl, dessen Geruch außer der den Carbithiosäureestern zukommenden Eigenart entfernt an den des Phenylessigesters erinnert.

Wir sind damit beschäftigt, eine Reihe anderer Ester der Carbithiosäuren darzustellen und sie auf ihre Reaktionen zu untersuchen. Unter anderem interessiert es uns, zu erfahren, ob die Carbithiosäureester, die eine Methylen- oder Methingruppe der $CS.SCH_3$-Gruppe

benachbart enthalten, mit alkoholischem Natron entsprechend der folgenden Gleichung umgewandelt werden können:

$$R.CH_2.C\begin{cases}S\\S.CH_3\end{cases} + CH_3.ONa = R.CH:C\begin{cases}S.Na\\S.CH_3\end{cases} + CH_3.OH.$$

Läßt sich diese Umsetzung verwirklichen, so würde man das Natriumatom der entstandenen Verbindung leicht durch Methyl im folgenden Sinne ersetzen können:

$$R.CH:C\begin{cases}S.Na\\S.CH_3\end{cases} + CH_3J = R.CH:C\begin{cases}S.CH_3\\S.CH_3\end{cases} + JNa.$$

Ähnliche Beobachtungen haben Fromm und M. Bloch[1]) beim Phenyldithiocarbaminsäure-benzylester gemacht, den sie mit alkoholischer Natronlauge und Benzylchlorid in den Phenylimido-dithiokohlensäuredibenzylester verwandeln konnten:

$$C_6H_5.NH.CS.S.C_7H_7 \rightarrow C_6H_5.N:C\begin{cases}S.Na\\S.C_7H_7\end{cases} \rightarrow C_6H_5.N:C\begin{cases}S.C_7H_7\\S.C_7H_7\end{cases}.$$

Die von Pummerer, sowie von Fromm und Raiziss[2]) bezüglich der Tautomerie von Sulfoxyden, die ein der SO-Gruppe benachbartes Methylen oder Methin enthalten, gemachten Erfahrungen und die von denselben Autoren studierten Beziehungen zwischen Sulfiden und Sulfoxyden sollen dabei zunächst Berücksichtigung finden.

---

395. Ladislaus von Szathmáry: Das Oxy-thioresorcin[3]).

(Eingegangen am 8. August 1910.)

Als Oxy-thione bezeichne ich die den zweiwertigen Phenolen ähnlichen Verbindungen, welche eine (OH) und eine (SH) Gruppe enthalten. Von diesen Verbindungen sind bis jetzt das Oxy-thiopyrocatechin und das Oxy-thiohydrochinon dargestellt worden. Das erstere wurde von Haitinger[4]) erhalten und ist unter den Namen 1.2-Phenolthiol, 2-Mercapto-1-oxy-benzol oder Thiolpyrocatechin beschrieben; das zweite gewann Leuckart[5]). Haitinger erhielt das Oxythiolpyrocatechin aus dem Natriumsalze des Dioxy-phenyldisulfids mittels Natriumamalgam. Auch die Darstellung des Leuckartschen Oxythiohydrochinons ist eine sehr umständliche. Die Verbindung, in

---

[1]) Diese Berichte **32**, 2212 [1899]. [2]) Ann. d. Chem. **374**, 90 [1910].

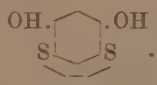
[3]) Abhandlung aus dem Allg. Chem. Lab. des Königl. Josefs-Polytechnikums in Budapest.

[4]) Haitinger, Wiener Monatsh. f. Chem. **4**, 170.

[5]) Leuckart, Journ. f. prakt. Chem. [2] **41**, 193.

welcher sich die (OH)-Gruppe zur (SH)-Gruppe in *meta*-Stellung befindet, die also dem Resorcin entsprechen würde,

scheint noch unbekannt zu sein. Unter dem Namen *Thioresorcin* sind in der Fachlitteratur mehrere Verbindungen bekannt. Nach dem deutschen Patent Nr. 41514 bindet das Resorcin, in Kalilauge gelöst, Schwefel, wobei eine gut krystallisierende Verbindung entsteht. Diese Verbindung nennt das Patent Thioresorcin; die Konstitution soll nach Lange[1]) die folgende sein:

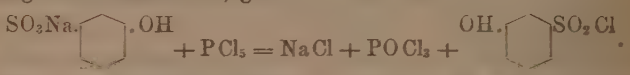


Pazschke[2]) beschreibt ein Thioresorcin, das er aus *m*-benzoldisulfosaurem Natrium erhielt, sein Präparat enthält 2 (SH)-Gruppen in *meta*-Stellung.

Das Ziel meiner Arbeiten war, die Darstellung einer Verbindung, in welcher eine (OH)-Gruppe sich zu einer (SH)-Gruppe in der *meta*-Stellung befindet. Mein Ausgangsmaterial war das Natriumsalz der *m*-Benzol-disulfosäure. Diese Verbindung habe ich durch mehrmaliges Umkrystallisieren von *para*-Derivaten befreit, welche bei der Gewinnung des *m*-benzoldisulfosauren Natriums als Nebenprodukte entstehen.

Im *m*-benzoldisulfosauren Natrium wird auf gewöhnlichem Wege durch stark konzentrierte Kalilauge eine Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt. So entsteht das *m*-phenol-sulfosaure Natrium.

Dieses Salz wurde erst vollständig getrocknet. Zu der noch heißen, pulverisierten Masse gab ich im Verhältnis des Molekulargewichtes (mit einem geringen Überschuß) Phosphorpentachlorid. Die Reaktion, Bildung des Säurechlorids, geht rasch vor sich:



Wenn die Reaktion nachläßt, stellt man die Mischung auf ein lebhaft siedendes Wasserbad und läßt einige Minuten darauf stehen. Die Reaktion ist so in einer halben Stunde beendet.

Die entstandene Verbindung, das *m*-Phenol-sulfosäurechlorid, habe ich dann vorsichtig in Wasser gegossen. Am Boden des Gefäßes sammelt sich ein bräunlicher, öliger Körper an, welchen man von der wäßrigen Schicht trennen muß. Dann wird mit nicht zu viel Wasser

---

[1]) Lange, diese Berichte **21**, 263 [1898].

[2]) Pazschke, Journ. f. prakt. Chem. [2] **2**, 418.

ausgewaschen, weil die Substanz im Wasser etwas löslich ist. Dabei bildet sich eine eigenartige Emulsion, die sich aber nach längerem Stehen klärt. Das *m*-Phenol-sulfosäurechlorid wird auch durch starkes Abkühlen nicht krystallinisch. Es ist ein dickes, ölartiges, bräunlich gefärbtes Produkt, welches sich in Alkohol und Äther gut löst; in kaltem Wasser ist es weniger, in heißem leichter löslich. Aus seiner heißen wäßrigen Lösung scheidet es sich tropfenartig aus. Es besitzt einen stechend unangenehmen Geruch; beim Erhitzen entweichen Salzsäuredämpfe. Aus alkoholischer Lösung gewonnen, gereinigt und getrocknet, gab es die folgenden analytischen Resultate:

0.8333 g Sbst.: 0.6124 g AgCl. — 0.5132 g Sbst.: 0.6170 g $BaSO_4$.

$C_6H_5O_3ClS$. Ber. Cl 18.44, S 16.12.

Gef. » 18.18, » 16.27.

Zur Reduktion zum Oxy-thioresorcin eignet sich am besten Zinn in 4—5-facher Menge und etwa die gleiche Menge Salzsäure.

Die Reaktion geht verhältnismäßig rasch vor sich. Wenn die Gasentwicklung beendet ist, wird die Masse mit Wasserdampf destilliert. Dabei geht das Oxy-thioresorcin über. Im Sammelgefäße findet es sich in Tropfen vor. Außerdem ist auch das Wasser gesättigt mit emulsionsartig verteiltem Oxy-thioresorcin, welches mittels eines Zentrifugalapparates vereinigt werden kann. Das ölige Produkt kann man vom Wasser leicht trennen.

Das Oxy-thioresorcin ist ölig, bei starkem Abkühlen krystallisiert es, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur schmilzt es wieder. Es löst sich in Alkohol und Äther, wie auch in Chloroform. Es besitzt einen stechend unangenehmen Geruch. Mit Bleiacetat gibt es einen beständigen gelben Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich ist. In der Wärme setzt sich der Niederschlag besser ab.

In dieser Beziehnng ist mein Präparat vom Thioresorcin $C_6H_4(HS)_2$ verschieden, da dies mit Bleiacetat einen orangegelben Niederschlag gibt.

Da mit dem Bleisalze des Oxy-thioresorcins viel leichter zu arbeiten ist als mit der Substanz selbst, habe ich es auch zur analytischen Untersuchung verwendet.

0.6212 g Sbst.: 0.6519 g $BaSO_4$.

$[C_6H_4(OH).S]_2Pb$. Ber. S 14.0. Gef. S 14.37.

Daß die (OH)-Gruppe sich zur (SH)-Gruppe in der *meta*-Stellung befindet, geht aus der Synthese hervor, ferner aus folgenden Reaktionen: Oxy-thiohydrochinon gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine bläulich-grüne Farbe, Oxy-thiopyrocatechin wird durch Behandlung mit Natronlauge intensiv rot; aber das Oxy-thioresorcin gibt weder die eine, noch die andere Reaktion.

396. A. Kliegl: Über Fluorenäther.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. August 1910.)

Bei seinen lange zurückliegenden Untersuchungen über das Fluoren bemerkte Barbier, daß Fluorenalkohol bei längerem Erhitzen auf Schmelztemperatur für sich allein oder mit Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung in eine kaum gefärbte amorphe Substanz übergeht, die er auf Grund seiner Analysenergebnisse für Fluorenäther ansprach[1]). Analoge Beobachtungen, sowohl beim Fluorenalkohol selbst[2]), als auch bei seinen Homologen[3]) sind dann im Laufe der Jahre noch verschiedentlich gemacht worden, ohne daß jemals Zweifel über die Richtigkeit von Barbiers Reaktionsdeutung laut geworden wären, bis gegen Ende des vergangenen Jahres J. Schmidt und Stützel in den Annalen der Chemie[4]), über eine neue Bildungsweise des Fluorenäthers berichteten und ihm dabei Eigenschaften zuschrieben, die seine Verschiedenheit von Barbiers Fluorenäther sofort erkennen ließen. Nun muß zwar zugestanden werden, daß die aus Fluorenalkohol und seinen Homologen durch Wasserabspaltung erhaltenen Substanzen, wohl wegen ihrer amorphen Struktur, niemals einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden sind. Trotzdem wird man sie nicht ohne weiteres zugunsten des Körpers von Schmidt und Stützel beiseite schieben können, da sich gegen diesen noch schwerer wiegende Bedenken geltend machen lassen. Ist schon der Weg, auf dem er gewonnen wurde (Reduktion von Fluorenon-oxim mit Zinn und Salzsäure), ein für die Darstellung eines Äthers durchaus ungewöhnlicher, so muß noch auffälliger erscheinen, daß die auf solche Weise erhaltene Substanz angeblich eine rote Eigenfarbe besitzt, was in krassem Widerspruch steht zu allen bisherigen Erfahrungen über die Beziehungen zwischen Körperfarbe und Konstitution

---

[1]) Diese Berichte 8, 829 [1875]; Ann. chim. phys. [5] **7**, 507 [1876].

[2]) Friedländer, diese Berichte **10**, 535 [1877]: Fluorenäther aus Diphenylenglykolsäure beim Erhitzen. — Werner und Grob, diese Berichte **37**, 2896 [1904]: Unerwünschte Bildung einer amorphen Substanz aus Fluorenalkohol und Phosphorpentachlorid, die wohl der Hauptsache nach mit Barbiers Fluorenäther identisch sein dürfte.

[3]) Kliegl, diese Berichte **38**, 291 [1905]: Diphenylfluorenäther aus 9-Phenylfluorenol durch Erwärmen mit Eisessig-Schwefelsäure. — Dautresne, Bull. soc. chim. [4] **1**, 1234 [1907]: Dimethylfluorenäther aus 9-Methylfluorenol beim Erhitzen.

[4]) Ann. d. Chem. **370**, 2 [1909].

und der daraus abgeleiteten, seit vielen Jahren wohlbewährten Theorie von O. N. Witt.

Schmidt und Stützel suchen den Grund für die Farbe ihres Fluorenäthers in der Anhäufung von Benzolkernen im Molekül und ziehen als Analoga Nitroverbindungen[1]), wie auch Pyryliumsalze[2]) heran, von denen beiden konstatiert werden konnte, daß die Farbnuance sich mit steigendem Molekulargewicht vertieft. Die Zahl der Beispiele dafür, daß eine Anhäufung von dicht gruppierten Kohlenstoffatomen eine solche Wirkung ausübt, ja unter Umständen die farberzeugende Eigenschaft eines Chromophors erst zur Geltung bringt, ließe sich noch um ein erkleckliches vermehren, ohne daß dadurch der wichtige, von Schmidt und Stützel wohl nicht genügend beachtete Unterschied zwischen diesen Beispielen und dem Fluorenäther beseitigt würde. Bei den Pyryliumsalzen ist Halochromie, bei den Nitroverbindungen die chromophore Nitrogruppe die Ursache der Farbe, während die Konstitution des Fluorenäthers eine solche Ursache eben nicht erkennen läßt.

Eine wirklich gleichwertige Ausnahme von der oben erwähnten Theorie aber führen Schmidt und Stützel in dem 9-Äthyl-fluorenalkohol an, der nach Angabe des Chemischen Zentralblattes[3]) rote Krystalle darstellt. Allerdings dürfte es kaum angehen, hier eine Anhäufung von Kohlenstoffatomen als Grund der Farbe anzunehmen; denn wollte man wirklich als eine solche den Ersatz eines Wasserstoffatomes im farblosen Fluorenalkohol durch eine harmlose Äthylgruppe gelten lassen, wie könnte man dann mit dieser Deutung die Tatsache in Übereinstimmung bringen, daß die viel kohlenstoffreicheren Verbindungen 9-Phenyl-[4]), 9-Benzyl-[5]), 9-Naphthyl-fluorenalkohol[5]) farblos sind? Ich glaube, für jene auffällige Angabe über die Farbe des Äthyl-fluorenalkohols eine viel befriedigendere Erklärung gefunden zu haben in einem Versehen des Zentralblatt-Referenten[6]). Wie ich

---

[1]) Hedley, diese Berichte **41**, 1195 [1908].

[2]) Decker und v. Fellenberg, Ann. d. Chem. **356**, 281 [1907].

[3]) Chem. Zentralbl. **1908**, I, 850.

[4]) Ullmann und v. Wurstemberger, diese Berichte **37**, 73 [1904]. Kliegl, diese Berichte **38**, 288 [1905].

[5]) Ullmann und v. Wurstemberger, diese Berichte **38**, 4108 [1905].

[6]) Ullmann und v. Wurstemberger, die zuerst Äthylfluorenol dargestellt haben, erwähnen über die Farbe der Verbindung nichts (diese Berichte **38**, 4107 [1905]). Daufresne, der einige Jahre später abermals seine Synthese ausführt (Bull. soc. chim. [4] **1**, 1236 [1907]) beschreibt das Rohprodukt der Reaktion mit den Worten: »une masse cristalline fortement colorée en rouge«, was offenbar die Veranlassung wurde für die irrtümliche Angabe des Zentralblattes: »Rote Krystalle«.

mich durch Augenschein überzeugt habe, ist auch Äthyl-fluorenalkohol farblos.

Somit wäre denn dieser rote Fluorenäther die erste Verbindung, die Witts Theorie zu erschüttern droht. Dies und der Widerspruch mit dem Befund Barbiers lassen wohl eine Nachprüfung der von beiden Teilen erhaltenen Versuchsergebnisse berechtigt erscheinen.

Ich habe mich zunächst davon überzeugt, daß das Verhalten von Fluorenalkohol und 9-Phenyl-fluorenalkohol gegenüber Eisessig-Schwefelsäure [1]), abgesehen von der intermediär auftretenden Färbung (hier orange, dort blau) ein ganz analoges ist. Die nähere Untersuchung der auf solche Weise aus Fluorenalkohol erhaltenen amorphen Substanz, die durch mehrmaliges Lösen in Chloroform und Wiederausfällen durch Alkohol gereinigt wurde, mußte indes bald zu der Überzeugung führen, daß hier Fluorenäther nicht vorliegt. Die Analysen ergaben für Kohlenstoff Werte, welche die für Fluorenäther berechnete Theorie um ein erhebliches überstiegen, zudem wurde die Substanz durch Eisessig-Bromwasserstoffsäure auch beim Erhitzen auf 150—180° nicht wesentlich verändert; vor allem aber wiesen die Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung auf ein Molekulargewicht hin, das etwa das Einundeinhalbfache von dem des Fluorenäthers betrug. Die Identität aller auf verschiedene Weise aus Fluorenalkohol erhältlichen amorphen Massen ist sehr wahrscheinlich. Von einem exakten Beweis dafür, der mangels charakteristischer Reaktionen und eines scharfen Schmelzpunktes vielleicht in jedem Falle die Wiederholung der angegebenen Bestimmungen erfordert hätte, konnte Abstand genommen werden; denn die inzwischen angestellten Versuche, Fluorenäther durch eine für die Äther-Darstellung typische, aber nicht auf der Wasserentziehung aus dem Alkohol beruhenden Methode zu gewinnen, hatten das bisherige Ergebnis bestätigt: Durch Einwirkung von trocknem Silberoxyd auf 9-Chlorfluoren war eine bei 228° scharf schmelzende, in farblosen, glänzenden Schüppchen krystallisierende Substanz erhalten worden, deren Eigenschaften keinen Zweifel darüber lassen, daß in ihr wirklich Fluorenäther vorliegt [2]).

15 g Chlorfluoren, in 45 g trocknem Toluol gelöst, wurden mit einem beträchtlichen Überschuß von gut getrocknetem Silberoxyd (15 g) in einer Druckflasche drei Stunden lang bei 90—100° geschüttelt. Nach dem Erkalten wurde der gesamte Inhalt der Flasche — aus der intensiv gelb gefärbten Lösung hatten sich farblose Krystalle abgeschieden — zur Trennung der

---

[1]) Kliegl, diese Berichte 38, 291 [1905]

[2]) Somit sind nunmehr auch die bisher als Dimethyl- und Diphenylfluorenäther beschriebenen Verbindungen aus der Literatur zu streichen.

organischen Substanz von den Silberverbindungen in eine Extraktionshülse gebracht und unter Anwendung von mehr Toluol extrahiert. Die so erhaltene Lösung erstarrte nach dem Abdestillieren des größten Teiles des Lösungsmittels beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der nach dem Absaugen zur Entfernung der färbenden Mutterlauge, sowie von etwa beigemengtem, gelegentlich als Nebenprodukt der Reaktion beobachtetem Fluorenalkohol gründlich mit Äther ausgewaschen wurde. Die Ausbeute betrug nur ca. 4 g, entsprechend 30 % der Theorie. Es finden demnach bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Chlorfluoren in beträchtlichem Maße Nebenreaktionen statt, deren Produkte, in der Toluol-Mutterlauge sich vorfindend, nicht untersucht wurden. Zur weiteren Reinigung ward der Äther aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert.

0.2205 g Sbst.: 0.7276 g CO_2, 0.1003 g H_2O. — 0.2440 g Sbst. brachten in 15.0 g Naphthalin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.325° hervor.

$C_{26}H_{18}O$. Ber. C 90.13, H 5.24.
Gef. » 89.99, » 5.09.

Mol.-Gew. Ber. 346. Gef. 345.

Fluorenäther ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, abgesehen von aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol), die verhältnismäßig viel von ihm aufnehmen, auch in der Siedehitze schwer löslich, besonders in Alkohol. Durch Eisessig-Bromwaserstoffsäure wird er leicht gespalten, wobei man als einziges Reaktionsprodukt 9-Brom-fluoren erhält:

Als 0.5 g Äther mit 10 ccm Eisessig und 2 ccm konzentrierter Bromwasserstoffsäure aufgekocht wurden, ging sogleich alles in Lösung. Die beim Erkalten abgeschiedene Krystallisation (0.55 g), sowie die durch Zugabe von Wasser in der Mutterlauge davon erzielte Fällung (0.1 g) wiesen beide den Schmp. 101° auf, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzin auf 104° stieg. Die Mischprobe mit einem nach der Angabe Staudingers[1]) dargestellten Präparate von 9-Brom-fluoren ergab keine Depression des Schmelzpunktes.

Die Betrachtung der eben geschilderten Eigenschaften des Fluorenäthers läßt es aber auch ausgeschlossen erscheinen, daß Schmidt und Stützel diesen in Händen gehabt haben, selbst wenn man annehmen wollte, die unter dieser Marke von ihnen beschriebene Substanz verdanke ihre Farbe trotz der Fruchtlosigkeit aller Entfärbungsversuche[2]) nur einer beigemengten, stark färbenden Verunreinigung, eine Vermutung, deren Richtigkeit ich alsbald bestätigt fand.

Bei der Darstellung der Verbindung bin ich allerdings insofern von der Vorschrift Schmidt und Stützels abgewichen, als ich das aus 25 g Fluorenonoxim bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhaltene Rohprodukt nicht auf einmal in Alkohol auflöste, sondern mit kleinen Portionen Lösungsmittel auskochte, in der Hoffnung, so die färbende Verunreinigung von dem

[1]) Diese Berichte **39**, 3061 [1906]. [2]) Ann. d. Chem. **370**, 15 [1909].

Hauptprodukt der Reaktion trennen zu können. Als Alkohol (dreimal je 100 ccm) nicht zum Ziel zu führen schien — die Krystallisationen daraus waren eine wie die andere rot und gelb gefärbt und machten einen entschieden uneinheitlichen Eindruck —, ersetzte ich bei den weiteren Auskochungen den Alkohol durch Eisessig (je 200 ccm) und erzielte dadurch bereits beim zweiten Auszug zwar noch orange gefärbte, aber gut ausgebildete Krystalle, die bei weiterem zweimaligem Umlösen aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle vollständig farblos wurden. Aus dem nächsten Auszug schied sich die Substanz bedeutend weniger gefärbt ab. Insgesamt wurden so aus Eisessig mit Einschluß dessen, was die Mutterlaugen beim Einengen ergaben, 9.5 g Material erhalten. Die 2.7 g betragenden Krystallisationen aus den alkoholischen Lösungen wurden zusammen mit dem Ergebnis des ersten Eisessig-Auszuges fein gepulvert und mit wenig kaltem Benzol gewaschen, welches das färbende Nebenprodukt leicht aufnahm, während das unlöslich Zurückbleibende sich nunmehr ebenfalls durch Umlösen aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle entfärben ließ. Aus der roten, auf wenige Kubikzentimeter konzentrierten Benzollösung aber krystallisierte auf Zusatz von Pikrinsäure ein braunrotes Pikrat aus, das bei der Zersetzung mit Ammoniak eine rote, bei 187° schmelzende, aus Eisessig in langen Nadeln krystallisierende Verbindungen lieferte, die durch eine Mischprobe als Di-biphenylen-äthen (Graebe[1]), Schmp. 187—188° (korr.)) erkannt werden konnte. Auch der Verdunstungsrückstand der alkoholischen Lösungen erwies sich im wesentlichen als dieser Kohlenwasserstoff.

Das Hauptprodukt der Reaktion dagegen, schöne, derbe, bei 257° schmelzende Prismen (Schmidt und Stützel geben als Schmelzpunkt ihres roten Fluorenäthers 254—255° an), besitzt nach meiner Analyse die Zusammensetzung $C_{26}H_{16}O$, ist also um zwei Wasserstoffatome ärmer wie Fluorenäther.

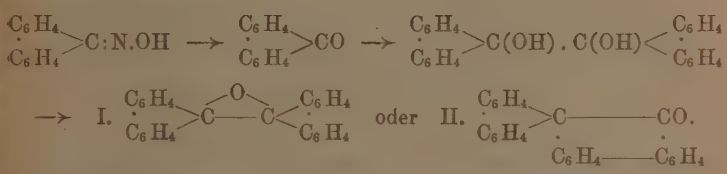
0.1485 g Sbst.: 0.4929 g CO_2, 0.0623 g H_2O.

$C_{26}H_{16}O$. Ber. C 90.66, H 4.69.
Gef. » 90.52, » 4.69.

Über die Konstitution des Körpers gab die Betrachtung seiner Entstehung Aufschluß. Schmidt und Stützel nehmen an, das bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Fluorenon-oxim primär aus diesem sich bildende Fluorenon werde reduziert zu Fluorenalkohol, der dann unter der wasserabspaltenden Wirkung der konzentrierten Salzsäure in Fluorenäther übergehe. Zweifelsohne ergibt Fluorenon-oxim bei der Reaktion zunächst, wenn auch nicht unmittelbar Fluorenon, da dieses mit Zinn und Salzsäure behandelt, dasselbe Resultat liefert wie das Oxim. Ganz anders dagegen als Schmidt und Stützel annehmen, verläuft die Wechselwirkung zwischen Fluorenalkohol und konzentrierter Salzsäure. Erhitzt man beide zusammen auf dem

[1]) Diese Berichte **25**, 3146 [1892].

Wasserbad, so verflüssigt sich der Alkohol alsbald. Das Reaktionsprodukt, das sich auch bei stundenlangem Erwärmen nicht weiter verändert, erstarrt bei geringer Abkühlung und krystallisiert aus Benzin in langen, charakteristischen, sperrigen Nadeln, die sich bei der Mischprobe [Schmp. 92°[1])] als 9-Chlor-fluoren zu erkennen gaben. Wenn auch die Leichtigkeit überrascht, mit welcher im Fluorenalkohol der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor erfolgt, so bietet doch die Reaktion an sich nichts merkwürdiges. Sie zeigt aber jedenfalls, daß die Ansicht Schmidt und Stützels über die Reaktionsfolge eine irrige ist und macht die intermediäre Entstehung von Fluorenalkohol unwahrscheinlich. Unwillkürlich wird man somit zu der Annahme gedrängt, Fluorenon werde zunächst zu Di-biphenylen-pinakon reduziert, das aber unter dem Einfluß der konzentrierten Säure Wasser abspalten und dabei in ein Pinakolin übergehen müßte. Der Reaktionsverlauf wäre demnach durch folgendes Schema zu veranschaulichen:



Dieses Pinakolin, das dieselbe Zusammensetzung wie der hier in Frage kommende Körper besitzt, ist schon 1896 von Graebe und Stindt[2]) durch Erhitzen von Di-biphenylen-äthendibromid mit Wasser dargestellt und als Di-biphenylen-äthenoxyd (I) aufgefaßt worden (Schmp. 258°). Klinger und Lonnes[3]), die in demselben Jahre seine Entstehung neben Fluorenon bei der Oxydation von Di-biphenylen-äthen beobachteten und es weiterhin durch Reduktion von Fluorenon mit Acetylchlorid und Zinkstaub neben Di-biphenylen-pinakondiacetat und Di-biphenylen-äthen erhielten — man beachte die Analogie mit dem vorliegenden Fall —, konnten durch die Aufspaltung mit alkoholischem Kali den Nachweis erbringen, daß es die Konstitution eines β-Pinakolins (II) besitzt. Ich habe mir die Verbindung nach der Angabe von Graebe und Stindt dargestellt und durch genauen Vergleich und Mischprobe ihre Identität mit meinem aus Fluorenon-oxim

---

[1]) Nach Werner und Grob (diese Berichte **37**, 2896 [1904]), sowie Staudinger (diese Berichte **39**, 3061 [1906]) schmilzt 9-Chlorfluoren bei 90°, während ich als Schmelzpunkt von Präparaten verschiedener Herkunft stets 92° beobachtet habe.

[2]) Ann. d. Chem. **291**, 5 [1896]. [3]) Diese Berichte **29**, 2154 [1896].

gewonnenen Präparat dargetan. Demnach ist Schmidt und Stützels vermeintlicher Fluorenäther ein durch beigemengtes Di-biphenylen-äthen rotgefärbtes Biphenylenphenanthron gewesen.

Als erstes Einwirkungsprodukt von Zinn und Salzsäure beobachtet man in der Regel eine leuchtend rote krystallinische Verbindung, die sicherer bei Anwendung von Zinnchlorür statt Zinn zu erhalten ist. Sie wird auch von Schmidt und Stützel erwähnt, die sie, wohl verführt durch den Befund, daß die Substanz bei lang andauerndem Erwärmen mit Salzsäure in Fluorenon übergeht, für das Chlorhydrat des Fluorenon-oxims ansprachen. Dieses ist indes bereits in der Literatur als eine in kleinen, orangefarbenen Nädelchen krystallisierende Substanz beschrieben[1]), wie denn auch schon der Umstand, daß jener rote Körper aus Fluorenon-oxim und Salzsäure nur bei Gegenwart von Zinn oder Zinnchlorür entsteht, die Irrigkeit ihrer Ansicht beweist. Die fragliche Verbindung ist vielmehr ein Chlorostannat des noch unbekannten 9-Imino-fluorens (III). Meines Wissens liegt hier der

$$\text{III.}\quad \begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C:NH$$

erste Fall vor, daß ein Ketonimin durch Reduktion eines Oxims zu erhalten war. Seine leichte Isolierbarkeit verdankt man offenbar dem Umstand, daß es sich mit Zinnchlorwasserstoffsäure zu einem unlöslichen, gegen konzentrierte Salzsäure ziemlich beständigen Salz vereinigt.

Zur Darstellung erwärmt man 10 g feingepulvertes Oxim mit 20 g Zinnchlorür und 100 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad in einem langhalsigen Rundkolben etwa eine Stunde lang. Geringe Mengen unveränderten Oxims und durch Zersetzung bereits entstandenes Fluorenon werden durch Ausziehen mit warmem Eisessig entfernt. Ausbeute 15 g. Die freie Base erhält man durch Verreiben des Chlorostannats mit kalter Natronlauge. Will man völlig reine Substanz erhalten, so genügt es indes nicht, dies Produkt mehrmals umzukrystallisieren; es erwies sich vielmehr dazu die Überführung in das sehr schwer lösliche Pikrat nötig, das man am besten durch Vereinigung einer kalt bereiteten Lösung der Base in Aceton (1 : 10) mit einer solchen von Pikrinsäure (1 : 10) gewinnt. Man erhält dann sofort eine Ausscheidung stark glänzender, orange gefärbter, schuppiger, gut filtrierbarer Nädelchen, die nach dem Ergebnis meiner Analyse ½ Molekül Krystallaceton enthalten.

0.2084 g Sbst.: 0.4317 g CO_2, 0.0647 g H_2O. — 0.1935 g Sbst.: 0.3987 g CO_2, 0.0581 g H_2O. — 0.1699 g Sbst.: 19.9 ccm N (20°, 731 mm). — 0.2166 g Sbst.: 26.1 ccm N (21.5°, 713.5 mm).

---

[1]) Wegerhoff, Ann. d. Chem. **252**, 36 [1889].

$C_{13}H_9N, C_6H_3O_7N_3 + {}^1/_2 C_3H_6O$.

Ber. C 56.27, H 3.46, N 12.82.

Gef. » 56.50, 56.20, » 3.47, 3.36, » 13.13, 13.11.

Trocknet man die Substanz bei 100°, so nimmt sie allmählich an Gewicht ab; doch ließ sich auf diese Weise der Gehalt an Aceton nicht bestimmen, da bei dem mehrtägigen Erhitzen, das zur völligen Entfernung des Krystallösungsmittels nötig ist, bereits eine geringe anderweitige Zersetzung stattfindet.

Die Base, die man beim Zerlegen des Pikrates mit kaltem Ammoniak erhält, wird nach gründlichem Auswaschen mit kaltem Wasser aus Ligroin (Sdp. 100—140°) oder einem Gemenge von zwei Teilen Alkohol und drei Teilen Benzin (Sdp. 50—80°) umkrystallisiert.

0.2058 g Sbst.: 0.6568 g CO_2, 0.0951 g H_2O. — 0.1990 g Sbst.: 14.5 ccm N (19°, 727.5 mm).

0.3128 g Sbst. brachten in 16.9 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.552° hervor.

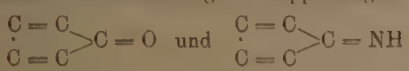
$C_{13}H_9N$. Ber. C 87.11, H 5.07, N 7.82.

Gef. » 87.04, » 5.17, » 8.15.

Mol.-Gew. Ber. 179. Gef. 171.

Als Keton-imin ist die Base charakterisiert durch den leichten Zerfall in Ammoniak bezw. Ammoniumsalz und Keton, der beim Erwärmen mit Wasser, besonders leicht in schwach saurer Lösung, eintritt. Gegen konzentrierte Säure ist sie verhältnismäßig beständig.

Mit Rücksicht auf die überraschenden Erfahrungen, die Willstätter und Mitarbeiter bezüglich der Färbung einfacher Chinon-imine machen mußten [1]), dürfte als Material zu dieser Frage die Farbe der Base und ihrer Salze von Interesse sein. Sie mit einem Chinon-imin, oder Fluorenon mit einem Chinon zu vergleichen, erscheint mir wegen des Vorhandenseins der chinonartigen Gruppierungen



wohl gerechtfertigt. Daher auch die lebhafte Farbe des Fluorenons. Iminofluoren dagegen krystallisiert in blaßstrohgelben, feinen Nadeln vom Schmp. 124°. Wenn demnach auch der Farbintensitätsunterschied zwischen Fluorenon und Imino-fluoren kein sehr bedeutender ist, so bestätigt sich doch hier wiederum der von Willstätter und Pfannenstiel [2]) aufgestellte Satz, daß die Gruppe C — NH ein schwächeres Chromophor ist als C = O. In Säuren indes löst sich Imino-fluoren unter intensiver Farbvertiefung auf. An isolierbaren Salzen sind außer dem bereits erwähnten Pikrat und Chlorostannat

[1]) Diese Berichte 37, 4605 [1904]; 38, 2244 [1905]; 41, 1458 [1908].

[2]) Diese Berichte 37, 4606 [1904].

ein eigelbes und ein orangefarbenes Oxalat, sowie ein ähnlich gefärbtes, in Wasser schwer lösliches Sulfat beobachtet worden.

Acetylverbindung: 3.3 g Base wurden mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid aufgekocht. Aus der Lösung schied sich nach dem Erkalten eine Krystallisation ab (2.4 g), die aus einem Gemenge von 2 Teilen Benzol und 3 Teilen Benzin (Sdp. 50—80°) umgelöst wurde. Citronengelbe, nadelige Krystalle, die bei 104° schmelzen.

0.1762 g Sbst.: 0.5266 g CO_2, 0.0786 g H_2O. — 0.2172 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 717.5 mm).

$C_{15}H_{11}ON$. Ber. C 81.41, H 5.01, N 6.34.
Gef. » 81.51, » 4.99, » 6.63.

Ich beabsichtige, das Imino-fluoren weiter zu untersuchen.

397. A. Bistrzycki und Franz v. Weber: Über die Kondensation von Diphenylen-glykolsäure mit Phenolen und Phenoläthern.

(Eingegangen am 11. August 1910.)

Die Diphenyl-glykolsäure (Benzilsäure) läßt sich leicht mit Phenolen kondensieren[1]). Die hierbei entstehenden tertiären Säuren spalten beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure ungemein leicht Kohlenmonoxyd ab unter Bildung des entsprechenden Carbinols. Aus der einfachsten dieser Säuren, der *p*-Oxy-triphenylessigsäure, $(C_6H_5)_2C(COOH).C_6H_4.OH$, läßt sich so das *p*-Oxy-triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_4.OH$, erhalten[2]), das von Interesse ist, weil es auf verschiedenen Wegen in das zugehörige Chinoid, das *p*-Fuchson, (Diphenyl-chinomethan), $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:O$, verwandelt werden kann.

Die vorliegende Arbeit bezweckt zunächst, festzustellen, ob die der Benzilsäure analog gebaute, leicht zugängliche Diphenylen-glykolsäure[3]) sich ebenfalls mit Phenolen kondensieren läßt, und ferner, ob die dabei eventuell entstehenden Säuren der gleichen Umwandlungen wie die *p*-Oxy-triphenylessigsäure fähig sind.

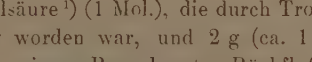
Es hat sich ergeben, daß in der Tat auch bei der Diphenylen-glykolsäure eine Kondensation mit Phenolen unschwer eintritt, allerdings mit einigen Abweichungen gegenüber dem Reaktionsverlauf bei der Benzilsäure. Auch verhalten sich die Produkte der Reaktion nicht ganz so wie die *p*-Oxy-triphenylessigsäure und ihre Verwandten; doch

[1]) Bistrzycki und Nowakowski, diese Berichte **34**, 3065 [1901].
[2]) Bistrzycki und Herbst, ebenda 3073.
[3]) P. Friedländer, diese Berichte **10**, 534 [1877].

werden auch sie, soweit sie Oxyphenyl-fluorencarbonsäuren sind, durch konzentrierte Schwefelsäure unter Kohlenoxyd-Abspaltung zersetzt. Dieser Vorgang erfolgt aber erst bei höherer Temperatur als bei den Oxy-triphenylessigsäuren, indem nicht die erwarteten Oxyphenyl-fluorenole entstehen, sondern — aller Wahrscheinlichkeit nach — Sulfonsäuren derselben, die wir bisher noch nicht näher studiert haben.

Diphenylen-glykolsäure und Phenol.

9-(4'-Oxyphenyl-)fluoren-9-carbonsäure,



4 g Diphenylen-glykolsäure[1]) (1 Mol.), die durch Trocknen bei 80° krystallwasserfrei gemacht worden war, und 2 g (ca. 1 Mol.) Phenol werden mit etwa 100 ccm reinem Benzol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Erst wenn man 5 g wasserfreies Zinntetrachlorid allmählich hinzufügt, löst sich die Säure vollständig, indem die Lösung alsbald eine orangerote oder bräunliche Färbung annimmt. Nach $^1/_4$-stündigem Kochen, während welchem sich gewöhnlich etwas Harz abscheidet, läßt man die Mischung erkalten, schüttelt sie zur Entfernung des Zinntetrachlorids zunächst mehrmals mit Wasser durch, dem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, und entzieht sodann der zurückgebliebenen Benzolschicht[2]) die gebildete Oxysäure durch Schütteln mit mäßig konzentrierter Sodalösung. Übersättigt man nun die filtrierte, alkalische Schicht mit stark verdünnter Salzsäure, so fällt ein weißer Niederschlag, der aus Benzol umkrystallisiert wird. Dabei werden gewöhnlich Krystallwarzen erhalten, die aus mikroskopischen, farblosen, schiefwinkligen Blättchen bestehen. Sie enthalten ein Molekül Krystallbenzol, das sie, im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, bei etwa 98° unter Aufschäumen abgeben. Der Rückstand wird meist wieder fest, rötet sich bei weiterem Erhitzen allmählich und schmilzt unscharf, unter Gasentwicklung um 177°. Das Krystallbenzol ist auffallend fest gebunden: Im Vakuum über Paraffin entweicht es nicht,

[1]) Da, als wir unsere Versuche ausführten, eine genaue Vorschrift zur Darstellung der Diphenylenglykolsäure nicht vorlag, haben wir eine solche ausgearbeitet. [Vergl. F. v. Webers wie diese Abhandlung betitelte Inaug.-Dissert. Freiburg (Schweiz) 1905, S. 19.] Ihre Wiedergabe an dieser Stelle ist unnötig, weil inzwischen Staudinger eine ähnliche brauchbare Vorschrift veröffentlicht hat (diese Berichte **39**, 3062 [1906]). Vergl. auch J. Schmidt und Bauer, ebenda **38**, 3757 [1905].

[2]) Das eventuell abgeschiedene Harz wird für sich in gleicher Weise behandelt.

bei mehrstündigem Erhitzen der Substanz auf 80—85° (im trocknen Kohlendioxyd-Strome) nur unvollständig; im letzteren Falle färbte sich die Verbindung ziemlich stark rötlich, weshalb auf eine direkte Bestimmung des Krystallbenzols verzichtet wurde.

$C_{20}H_{14}O_3 + C_6H_6$. Ber. C 82.10, H 5.26.
Gef.[1]) » 82.25, 82.19, » 5.26, 5.26.

Bei den sehr oft wiederholten Darstellungen der Säure wurde sie bisweilen aus Benzol auch in krystallbenzolfreien Nädelchen erhalten, die dann (ohne bei 98° aufzuschäumen) erst bei 178° nach kurz vorhergehendem Erweichen, unter Braunfärbung und starker Gasentwicklung (Kohlendioxyd) schmolzen. Die Bedingungen für die Abscheidung dieser Form konnten bisher nicht sicher festgestellt werden. Es ist nicht leicht, die rohe Säure aus anderen Lösungsmitteln gut krystallisiert zu gewinnen. Doch gelang dies schließlich bei langem Stehenlassen einer Lösung in verdünntem Alkohol. Dieses Präparat erwies sich als benzolfrei.

$C_{20}H_{14}O_3$. Ber. C 79.47, H 4.63.
Gef. » 79.26, » 4.84.

Entstehungsweise, Zusammensetzung und Verhalten der vorliegenden Substanz charakterisieren sie als die erwartete *p*-Oxyphenylfluoren-carbonsäure. Die benzolhaltige Säure ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, dagegen schwer in kaltem Benzol und noch viel weniger in Ligroin oder Wasser. Erhitzt man ihre Lösung in Sodalösung zum Kochen, so spaltet die Säure Kohlendioxyd ab, indem sich alsbald *p*-Oxyphenylfluoren (siehe unten) abscheidet. Dieselbe Zersetzung tritt ein beim Erhitzen der Säure bis zum Schmelzen oder (unter gleichzeitiger Acetylierung des Phenolhydroxyls) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Die Säure ist also in dieser Hinsicht erheblich weniger beständig als die *p*-Oxy-triphenylessigsäure, die — soweit bekannt — nur beim Schmelzen Kohlendioxyd abgibt, erinnert dagegen an die von J. Schmidt und Bauer[2]) studierten Nitro-diphenylen-glykolsäuren, die gleichfalls beim Kochen mit Alkalien oder Acetanhydrid Kohlendioxyd verlieren. Das Verhalten der Oxyphenyl-fluorencarbonsäure gegen konzentrierte Schwefelsäure wird weiter unten besprochen werden.

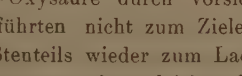
Die Ausbeute an roher Säure beträgt meist ungefähr 4 g. Daneben bildet sich in weit geringerer Menge (etwa 0.8 g) das Lacton der entsprechenden *o*-Oxysäure. Dieses

---

[1]) Die Analysenprotokolle sowie sonstige nähere Angaben finden sich in der zitierten Dissertation von F. v. Weber.

[2]) Diese Berichte 38, 3738 [1905].

9-(2'-Oxyphenyl-)fluoren-9-carbonsäure-lacton,



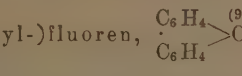
hinterbleibt in der Benzolschicht, der die obige *p*-Oxysäure durch Schütteln mit Sodalösung entzogen wurde, und krystallisiert beim Verdunsten des Lösungsmittels. Es bildet, aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, mikroskopische, doppeltbrechende Pyramiden mit abgestumpften Ecken. Leicht löslich in kaltem Benzol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig, erheblich schwerer in kochendem Alkohol. Schmp. 213°.

$C_{20}H_{12}O_2$. Ber. C 84.50, H 4.23.
Gef. » 84.76, » 4.33.

Bei einigem Kochen des Lactons mit 20-prozentiger Kalilauge und nachherigem Wasserzusatz erhält man eine klare Lösung. Versuche, die zugehörige freie *o*-Oxysäure durch vorsichtiges Ansäuern dieser Lösung darzustellen, führten nicht zum Ziele, da die frei gemachte Säure sich sofort größtenteils wieder zum Lacton anhydrisierte.

Benzilsäure liefert unter den gleichen Bedingungen mit Phenol oder *o*-Kresol ausschließlich *p*-Oxysäuren, keine Lactone[1]). Wohl aber entstehen letztere als Nebenprodukte beim Zusammenschmelzen von Benzilsäure mit den genannten Phenolen für sich, ohne Zusatz eines Kondensationsmittels[2]).

9-(4'-Oxyphenyl-)fluoren,



Erhitzt man die Oxyphenyl-fluoren-carbonsäure in einem Schwefelsäurebade allmählich bis auf 200° in einem langsamen Strome trockner Luft, so wird zuerst das Krystallbenzol, dann Kohlendioxyd abgespalten. Eine nennenswerte Oxydation[3]) tritt in diesem Falle nicht ein. Die orangerote Schmelze erstarrte krystallinisch und lieferte beim Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin farblose Nädelchen, die bei 178—179° unter Braunfärbung schmolzen.

$C_{19}H_{14}O$. Ber. C 88.37, H 5.43.
Gef. » 88.34, » 5.51.

Das vorliegende Oxyphenyl-fluoren ist identisch mit dem Produkt, das Bistrzycki und Vlekke[4]) durch Kondensation von Fluorenalkohol mit Phenol dargestellt haben.

---

[1]) Bistrzycki und Nowakowski, diese Berichte **34**, 3065, 3072 [1901].
[2]) H. v. Liebig, diese Berichte **41**, 1646 [1908].
[3]) Vergl. J. Schmidt und Bauer, ebenda **38**, 3738 [1905].
[4]) Vergl. Vlekke, Die Kondensationen von Benzhydrol und Fluorenalkohol mit einwertigen Phenolen. Inaug.-Dissert. Freiburg (Schweiz) 1905, S. 18.

9-(4'-Acetoxyphenyl-)fluoren, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\overset{(9)}{C}H.C_6H_4.\overset{(4')}{O}.CO.CH_3$,

entsteht bei kurzem Kochen der Oxyphenyl-fluorencarbonsäure mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat und scheidet sich fest ab, wenn das Reaktionsgemisch nach dem Durchschütteln mit kaltem Wasser einige Stunden damit stehen gelassen wird. Es krystallisiert aus Eisessig in feinen Nadeln, die nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 139—140° schmelzen.

$C_{21}H_{16}O_2$. Ber. C 84.00, H 5.33.
Gef. » 83.70, » 5.39.

Den gleichen Körper erhielten Bistrzycki und Vlekke[1]) durch Acetylieren ihres Oxyphenyl-fluorens, jedoch mit etwas höherem Schmp. 143°.

Diphenylen-glykolsäure und *o*-Kresol.

9 (3'-Methyl-4'-oxy-phenyl-)fluoren-9-carbonsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\overset{(9)}{C}<\begin{matrix} C_6H_3(\overset{(3')}{CH_3}).\overset{(4')}{O}H \\ COOH \end{matrix}$$

Die Kondensationen der Diphenylen-glykolsäure mit den drei Kresolen wurden in ganz derselben Weise vorgenommen wie mit dem Phenol[2]). Die Säure aus *o*-Kresol färbt sich an der Luft, namentlich beim Trocknen, rötlich. Aus Alkohol oder Aceton + Wasser umkrystallisiert, bildet sie wollig verfilzte Prismen, die nach starker Bräunung bei 183—184° unter Gasentwicklung schmelzen. Leicht löslich in kaltem Alkohol oder Aceton, schwer in kochendem Benzol. Ausbeute 82 % der theoretischen.

$C_{21}H_{16}O_3$. Ber. C 79.74, H 5.06.
Gef. » 79.59, » 5.14.

9-(3'-Methyl-2'-oxy-phenyl-)fluoren-9-carbonsäure-lacton,

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\overset{(9)}{C}<\begin{matrix} C_6H_3.CH_3(3') \\ CO \end{matrix}\!\!>O(2'),$$

wird wie das erstbeschriebene Lacton gewonnen. Ausbeute 14 % der theoretischen. Das intensiv rot gefärbte Rohprodukt krystallisiert aus seiner verdünnten Lösung in Benzol-Ligroin in farblosen Täfelchen vom Schmp. 147.5—149°. Krystallisierbar auch aus Alkohol. Leicht löslich in kaltem Benzol oder Eisessig. Wird von konzentrierter

---

[1]) Ebenda S. 20.
[2]) Genaueres in F. v. Webers zitierter Dissertation.

Schwefelsäure selbst beim Anwärmen nur schwer gelöst und zwar, wenn man nicht zu stark erhitzt, ohne Färbung.

$C_{21}H_{14}O_2$. Ber. C 84.56, H 4.69.
Gef. » 84.68, » 4.95.

9-(3'-Methyl-4'-oxy-phenyl-)fluoren, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\overset{(9)}{C}H.C_6H_3\!<\!\begin{matrix} CH_3(3') \\ OH(4') \end{matrix}$,

aus der oben beschriebenen, zugehörigen Carbonsäure (aus *o*-Kresol) durch Erhitzen auf 220° dargestellt, krystallisiert bei teilweisem Verdunsten seiner Benzollösung in farblosen, sechsseitigen Prismen, die bei 165—166° unter Braunfärbung schmelzen. Leicht löslich in kaltem Alkohol oder Benzol, noch leichter in Äther, schwer in kochendem Ligroin.

$C_{20}H_{16}O$. Ber. C 88.24, H 5.88.
Gef. » 88.11, » 5.96.

Das Acetylderivat dieses Methyloxyphenyl-fluorens entsteht beim Kochen der *p*-Oxysäure aus *o*-Kresol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wie das vorige Acetylprodukt. Es krystallisiert aus Benzol-Ligroin bei starker Abkühlung in farblosen, zu Rosetten vereinigten Prismen vom Schmp. 95—97°. Leicht löslich in kaltem Eisessig, beträchtlich auch in siedendem Ligroin.

$C_{22}H_{18}O_2$. Ber. C 84.07, H 5.73.
Gef. » 84.14, » 5.76.

Diphenylen-glykolsäure und *m*-Kresol.

9-[4'(?)-Methyl-2'-oxy-phenyl-]fluoren-9-carbonsäure-lacton,

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\overset{(9)}{C}<\!\!\begin{matrix} C_6H_3.CH_3\ (4'\text{ oder }6') \\ O\ (2') \\ CO \end{matrix}$$

Auch in diesem Falle wird eine *p*-Oxysäure und das Lacton einer *o*-Oxysäure erhalten, doch tritt — anders als bei der analogen Benzilsäure-Kondensation — die Menge der *p*-Oxysäure stark zurück, so daß sie nur etwa $^1/_3$ der Lacton-Ausbeute beträgt. Die *p*-Oxysäure erwies sich als so schwer krystallisierbar, daß vorläufig auf ihre Charakterisierung verzichtet wurde.

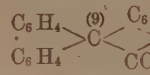
Das Lacton scheidet sich beim Verdunsten der Benzollösung, in der es sich gebildet hat, in kleinen Krystallen aus, zwischen die eine rote, ölige Verunreinigung eingelagert ist. Dieses Rohprodukt wurde durch Aufstreichen auf Ton vom Öl befreit und aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert: Schief abgestumpfte, meist zu Aggregaten vereinigte Prismen. Schmp. 192°. Auch aus Alkohol krystallisierbar. Leicht löslich in heißem Eisessig.

$C_{21}H_{14}O_2$. Ber. C 84.56, H 4.69.
Gef. » 84.38, » 4.76.

Die Methylgruppe befindet sich gegenüber dem Fluorenrest sehr wahrscheinlich in der Stellung 4'; doch erscheint auch ihre Stellung 6' nicht unmöglich.

Diphenylen-glykolsäure und *p*-Kresol.

9-(5'-Methyl-2'-oxy-phenyl-)fluoren-9-carbonsäure-lacton,



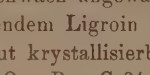
Einziges Produkt der Reaktion ist hier ein Lacton, das zunächst als rot gefärbtes Öl erhalten wurde. Beim Verreiben mit Ligroin wurde es fest und bildete, aus Benzol-Ligroin krystallisiert, wasserhelle, flächenreiche, dicke Täfelchen. Schmp. 138°. Sie sind in kaltem Äther oder schwach angewärmtem Eisessig leicht löslich, ziemlich leicht in kochendem Ligroin oder heißem Alkohol, aus welch letzterem sie auch gut krystallisierbar sind.

$C_{21}H_{14}O_2$. Ber. C 84.56, H 4.69.
Gef. » 84.54, 84.90, » 4.74, 4.80.

Im Verhalten gegen Kalilauge gleicht dieses Lacton dem aus Phenol gewonnenen.

Diphenylen-glykolsäure und Anisol.

9-(4'-Methoxy-phenyl-)fluoren-9-carbonsäure,



Gleich der Benzilsäure[1]) läßt sich die Diphenylen-glykolsäure auch leicht mit Phenoläthern kondensieren; z. B. erfolgt die Paarung mit Anisol sehr glatt bei Innehaltung der für die Phenol-Kondensation oben gegebenen Vorschrift. Die entstandene Methoxysäure krystallisiert aus Benzol nach Zusatz von wenig Ligroin in farblosen, zu Krusten vereinigten, mikroskopischen Blättchen, die, frisch umkrystallisiert, bei 144—145° unter Gasentwicklung schmelzen. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther oder Eisessig, weniger in Benzol.

$C_{21}H_{16}O_3$. Ber. C 79.74, H 5.07.
Gef. » 79.75, » 5.38.

9-(4'-Methoxy-phenyl-)fluoren, $(C_6H_4)_2\overset{(9)}{C}H.C_6H_4.OCH_3(4')$.

Auch die Methoxysäure spaltet bei langsamem Erhitzen auf 160° Kohlendioxyd ab. Die kirschrote Schmelze wurde erst aus Benzol,

[1]) Vergl. Rentschler, Inaug.-Dissert., Freiburg (Schweiz) 1906, S. 28.

dann aus Alkohol krystallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 121—122°, ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, mehr noch in kaltem Benzol oder Eisessig, erheblich löslich auch in siedendem Ligroin.

$C_{20}H_{16}O$. Ber. C 88.24, H 5.88.
Gef. » 88.28, » 5.98.

Abspaltung von Kohlenoxyd aus den drei vorstehend beschriebenen tertiären Säuren.

Wird die *p*-Oxy-triphenylessigsäure oder ihre Verwandten mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so erfolgt die Abspaltung von Kohlenoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur unter so starkem Aufschäumen[1]), daß diese Reaktion nicht wohl übersehen werden kann. Im Gegensatz hierzu lösen sich die Oxyphenyl-fluorencarbonsäure und ihre beiden oben beschriebenen Analogen in konzentrierter Schwefelsäure erst bei gelindem Anwärmen ohne merkliche Gasentwicklung, und selbst beim Erhitzen der Lösung erfolgt die Abspaltung von Kohlenoxyd so langsam, daß sie nur bemerkt werden kann, wenn das entweichende Gas in geeigneter Weise quantitativ aufgefangen wird. Wir verfuhren dabei in der bereits wiederholt angegebenen Weise[2]).

Die Oxyphenyl-fluoren-carbonsäure gelangte in benzolfreier Form zur Verwendung. Sie löst sich in der konzentrierten Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die bei höherer Temperatur einen Stich ins Bräunliche annimmt. Die Entwicklung von Kohlenoxyd beginnt bei ungefähr 130°, ist zwischen 160° und 170° am stärksten und um 200° beendet. Endtemperatur 220°.

$C_{20}H_{14}O_3$ — CO. Ber. CO 9.27. Gef. CO 4.67, 5.04.

Daneben tritt ein wenig Schwefeldioxyd auf.

Die Lösung der Methyl-oxyphenyl-fluoren-carbonsäure (aus *o*-Kresol) in konzentrierter Schwefelsäure besitzt eine an Kaliumpermanganat erinnernde Färbung. Die bei ca. 140° beginnende Kohlenoxyd-Abspaltung ist bei etwa 160° am lebhaftesten und dauert bis ungefähr 180° an. Endtemperatur 220°.

$C_{21}H_{16}O_3$ — CO. Ber. CO 8.9. Gef. CO 7.04.

---

[1]) Vergl. Bistrzycki und v. Siemiradzki, diese Berichte 39, 61, Anm. 1 [1906].

[2]) Dieselben, ebenda, S. 53—54. Abbildungen des benutzten, sehr einfachen Apparats finden sich bei v. Siemiradzki, Inaug.-Dissert., Freiburg (Schweiz) 1908, S. 16, sowie bei Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. II. Aufl., Berlin 1909, S. 567.

Auch hier bildete sich nebenbei etwas Schwefeldioxyd (annähernd 9 ccm).

Die Methoxyphenyl-fluoren-carbonsäure löst sich in der Schwefelsäure mit Bordeauxfärbung. Das Auftreten von Kohlenoxyd war erst von 190° an zu bemerken.

$C_{21}H_{16}O_3 - CO$. Ber. CO 8.9. Gef. CO 3.6.

In allen drei Fällen scheidet die wieder erkaltete schwefelsaure Lösung beim Eingießen in Wasser keinen Niederschlag aus, was auf die Bildung von Sulfonsäuren hindeutet.

Wie man sieht, ist bei keiner der drei Säuren die Kohlenoxyd-Abspaltung eine quantitative, während sie bei den bisher untersuchten Oxy-triphenylessigsäuren fast stets den berechneten Wert nahezu erreichte. Der Grund für dieses abweichende Verhalten der vorliegenden Säuren kann darin liegen, daß sie viel leichter Kohlendioxyd verlieren als die Triphenylessigsäure und ihre Derivate. Wenn, wie oben gezeigt wurde, die beiden Oxyphenyl-fluorencarbonsäuren schon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Sdp. 136.4°) Kohlendioxyd abspalten, so erscheint es sehr wohl möglich, daß diese Reaktion zum Teil eintritt, bevor die Schwefelsäure bei noch höherer Temperatur Kohlenmonoxyd eliminierend wirkt. — Doch ist es auch möglich, daß die Säuren, weil und soweit sie bei der relativ hohen Temperatur sulfoniert worden sind, der Abspaltung von Kohlenoxyd nicht mehr unterliegen. — Endlich ist es denkbar, daß primär auch in diesen Fällen eine quantitative Abspaltung von Kohlenoxyd tatsächlich stattfindet, indem aber sekundär ein Teil des nascierenden Gases durch die über 160° erhitzte Schwefelsäure oxydiert wird. Haben doch Bistrzycki und von Siemiradzki[1]) gezeigt, daß konzentrierte Schwefelsäure bei dieser Temperatur eingeleitetes Kohlenoxyd teilweise zu oxydieren imstande ist. Eine Entscheidung hierüber wird wohl die noch ausstehende genaue Untersuchung der Produkte liefern, die in der Schwefelsäure hinterbleiben.

Bemerkenswert ist ferner die Höhe der für die Kohlenoxyd-Abspaltung hier erforderlichen Temperatur. Die anscheinend kleine Verschiedenheit im Bau der *p*-Oxy-triphenylessigsäure und der *p*-Oxyphenyl-diphenylen-essigsäure bewirkt also, daß letztere viel schwerer Kohlenoxyd, dagegen erheblich leichter Kohlendioxyd abgibt als erstere.

Die Arbeit wird fortgesetzt; insbesondere wird versucht, das 4'-Oxyphenyl-fluoren in sein Carbinol und dieses in das entsprechende, dem *p*-Fuchson analoge Chinoid überzuführen.

---

[1]) Diese Berichte **39**, 54 [1906].

Die Kondensation der Diphenylen-glykolsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ist im unterzeichneten Laboratorium bereits eingehend studiert worden[1]).

Freiburg, Schweiz, I. Chem. Laboratorium der Universität.

---

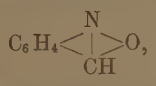
398. Otto Mumm und Hugo Hesse: Über die Konstitution des Benzoyl-anthranils.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 8. August 1910.)

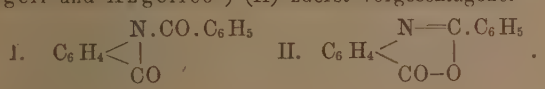
Die Lösung des Anthranil-Problems ist dadurch sehr erschwert worden, daß man lange Zeit hindurch das Benzoyl-anthranil wegen seiner Bildung aus Anthranil als diesem analog konstituiert betrachtet und versucht hat, die Struktur des Anthranils aus derjenigen der Benzoylverbindung abzuleiten. Weil Anthranilsäure sich viel leichter in Benzoyl-anthranil überführen läßt als Anthranil, ist als erster Bamberger[2]) zu der Überzeugung gekommen, daß eine solche Strukturanalogie nicht vorhanden ist, und daß deshalb auch keine Rückschlüsse aus der Konstitution der einen Verbindung auf diejenige der anderen gemacht werden dürfen.

Während durch die Untersuchungen von Bamberger und seinen Schülern[3]) das Anthranil mit Sicherheit als Benzisoxazol,



$$C_6H_4 < \begin{matrix} N \\ | \\ CH \end{matrix} > O,$$

erkannt worden ist, kommen für das Benzoyl-anthranil noch zwei Formeln in Frage, die von Friedländer und Wleügel[4]) (I) und die von Angeli und Angelico[5]) (II) zuerst vorgeschlagene.



$$\text{I.}\quad C_6H_4 < \begin{matrix} N.CO.C_6H_5 \\ | \\ CO \end{matrix} \qquad \text{II.}\quad C_6H_4 < \begin{matrix} N{=}C.C_6H_5 \\ | \\ CO{-}O \end{matrix}.$$

[1]) Vergl. die Inaug.-Dissertationen von O. Rentschler und Amédée Schneider, Freiburg (Schweiz), 1906 bezw. 1910.

[2]) Diese Berichte **36**, 822 [1903].

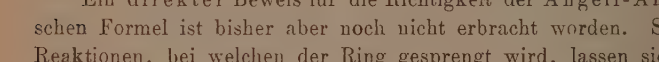
[3]) Diese Berichte **42**, 1660 [1909]; daselbst weitere Zitate. Vergl. dagegen Heller, Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 145 [1908].

[4]) Diese Berichte **16**, 2229 [1883].

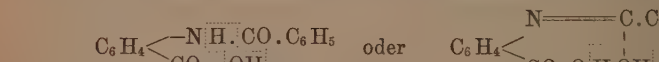
[5]) Gazz. chim. Ital. **30**, II, 270 [1900].

Von diesen beiden hat in allerletzter Zeit die zweite sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen[1]). Besonders spricht für sie die folgende, von Schroeter und Eisleb[2]) aufgefundene Tatsache: Während alle am Stickstoff carbacylierten Anthranilsäuren (1), bei denen die Bildung einer desmotropen Enolform (2) möglich ist, durch wasserabspaltende

Mittel leicht monomolekulare innere Anhydride liefern, verläuft bei solchen Anthranilsäure-Derivaten mit negativen Substituenten am Stickstoff, die sich nicht in ähnlicher Weise umlagern können, die Anhydridbildung bimolekular, z. B.



Ein direkter Beweis für die Richtigkeit der Angeli-Angelicoschen Formel ist bisher aber noch nicht erbracht worden. Sämtliche Reaktionen, bei welchen der Ring gesprengt wird, lassen sich durch beide Formeln gleich gut erklären. Von den Synthesen dürfen zur Konstitutionsbestimmung nur solche herangezogen werden, welche sich bei niedriger Temperatur in möglichst indifferenten Lösungsmiteln abspielen, weil bei Stoffen, wie dem in Frage stehenden, intramolekulare Umlagerungen gewöhnlich sehr leicht eintreten — es sei an die momentane Umlagerung der sehr ähnlich gebauten, nur als Zwischenprodukt auftretenden *O*-acylierten Verbindung $C_6H_5.C(O.CO.C_6H_5):N.C_6H_5$ in die entsprechende *N*-acylierte, das Dibenzoylanilin, $C_6H_5.CO.N(C_6H_5).CO.C_6H_5$, erinnert[3]). Die einzige Synthese, welche diese Bedingung erfüllt, diejenige mit Anthranilsäure und Benzoylchlorid als Ausgangsmaterial[4]), gibt über die Konstitution des Benzoyl-anthranils deshalb keinen Aufschluß, weil die Wasserabspaltung aus der intermediär auftretenden Benzoyl-anthranilsäure mit gleicher Wahrscheinlichkeit nach zwei Richtungen erfolgen kann:



---

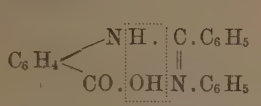
[1]) Vergl. Bamberger, diese Berichte **42**, 1652 [1909]; Schroeter und Eisleb, Ann. d. Chem. **367**, 124 [1909]; Mohr, Journ. f. prakt. Chem. [2] **80**, 531 [1909].

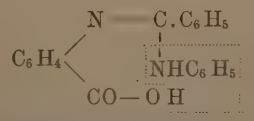
[2]) loc. cit.

[3]) Wheeler und Johnson, Amer. Chem. Journ. **30**, 27 [1903].

[4]) Heller und Fiesselmann, Ann. d. Chem. **324**, 134 [1902].

Die Umsetzung von Anthranilsäure mit Benzanilid-imidchlorid, das dem Benzoylchlorid vielfach analog reagiert, konnte dagegen zu einer Entscheidung zwischen beiden Formeln führen. Aus dem hier zu erwartenden Zwischenprodukt kann nämlich ein Ringsystem, wie es in der Friedländer-Wleügelschen Formel angenommen wird, nur unter Austritt von Wasser entstehen, während Anilin abgespalten werden muß, damit sich ein Stoff von der Angeli-Angelicoschen Formel bildet.





Von uns in dieser Richtung angestellte Versuche hatten das Ergebnis, daß Anthranilsäure mit Benzanilid-imidchlorid in absolut-ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur sowohl bei Anwesenheit salzsäurebindender Mittel, als auch ohne diese in glatter Reaktion unter Abspaltung von Anilin Benzoyl-anthranil liefert. Das Anilin findet sich, je nach den Bedingungen, vollständig oder teilweise als Umsetzungsprodukt mit Benzanilid-imidchlorid, nämlich als Diphenylbenzamidin-Chlorhydrat, in dem Reaktionsgemisch vor. Den Reaktionsverlauf zeigen folgende Gleichungen, von denen die erste für den Versuch mit Pyridin, die zweite für den Versuch ohne salzsäurebindendes Mittel gilt.

1. $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ COOH \end{matrix} + 2\,C_6H_5.CCl{:}N.C_6H_5 + C_5H_5N$

$$= C_6H_4 < \begin{matrix} N = C.C_6H_5 \\ | \\ CO - O \end{matrix} + C_6H_5.C < \begin{matrix} N.C_6H_5, HCl \\ \\ NH.C_6H_5 \end{matrix} + C_5H_5N, HCl$$

2. $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ COOH \end{matrix} + C_6H_5.CCl{:}N.C_6H_5$

$$= C_6H_4 < \begin{matrix} N = C.C_6H_5 \\ | \\ CO - O \end{matrix} + C_6H_5.NH_2, HCl.$$

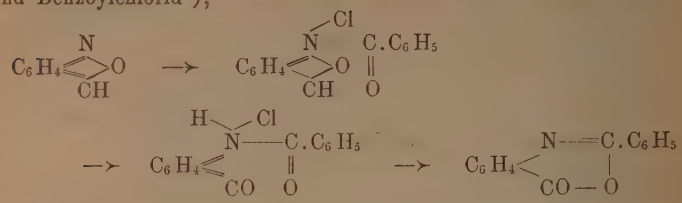
Im letzten Falle beträgt die Ausbeute nur etwa $^2/_3$ der theoretischen, weil ein Teil des Benzanilid-imidchlorids dadurch der Reaktion entzogen wird, daß es sich mit Anilin zu Diphenylbenzamidin-Chlorhydrat umsetzt.

Durch diese Synthese ist das Benzoyl-anthranil als Phenyl-benzmetoxazon sicher erkannt[1]) und die von Friedländer und Wleügel zuerst dafür aufgestellte Formel widerlegt.

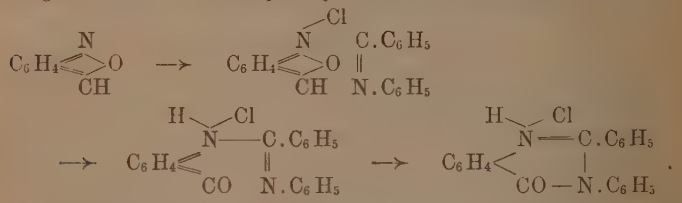
---

[1]) Daran ändert sich nichts, wenn in erster Linie statt der Aminogruppe, wie wir angenommen haben, die Carboxylgruppe der Anthranilsäure mit Benzanilid-imidchlorid in Reaktion tritt.

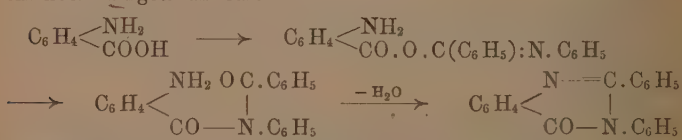
Entsprechend der Bildung von Benzoyl-anthranil aus Anthranil und Benzoylchlorid[1]),



konnte die Einwirkung von Benzanilid-imidchlorid auf Anthranil in analoger Reaktion zum Diphenyl-chinazolon führen:



Diese Reaktion haben wir bisher nicht realisieren können. Eine Umsetzung tritt allerdings unter geeigneten Bedingungen ein, hat aber nicht zu reinen Stoffen geführt. Dagegen ist es uns gelungen, das hier vergeblich gesuchte Chinazolon aus denselben Komponenten, die auch das Benzoylanthranil geliefert haben, aus Anthranilsäure und Benzanilid-imidchlorid darzustellen. Man erhält es, wenn man Sorge trägt, daß in erster Instanz nicht die Aminogruppe, wie bei der Synthese des Benzoyl-anthranils, sondern die Carboxylgruppe der Anthranilsäure mit dem Imidchlorid in Reaktion tritt. Wie der eine von uns[2]) kürzlich gezeigt hat, reagieren Carbonsäuren leicht in der gewünschten Weise, wenn man die wäßrige Lösung ihres Natriumsalzes mit dem in Äther gelösten Imidchlorid einige Zeit lang schüttelt. Das zunächst entstehende *O*-acylierte Produkt geht meist sofort in das *N*-acylierte über. In dem vorliegenden Falle tritt unter Wasserabspaltung außerdem noch Ringschluß ein:



[1]) Die von Anschütz und Schroeter etwas modifizierte Anthranil-Formel scheint uns den Reaktionsverlauf am besten wiederzugeben, besonders wenn man mit Schroeter und Eisleb als unbeständiges Zwischenprodukt ein Derivat des hypothetischen *o*-Chiniminoketens annimmt.

[2]) Mumm, diese Berichte **43**, 886 [1910].

Einwirkung von Benzanilid-imidchlorid auf Anthranilsäure bei Gegenwart von Pyridin.

$3^1/_2$ g Anthranilsäure (1 Mol.), $5^1/_2$ g Benzanilid-imidchlorid (1 Mol.) und 2 g Pyridin (1 Mol.), in 75 ccm absolutem Äther gelöst, blieben in gut verschlossenem Gefäß 24 Stdn. lang bei Zimmertemperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Äther im Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet, ohne vorher von dem zum Teil schon ausgeschiedenen Diphenylbenzamidin-Chlorhydrat zu trennen. Den Rückstand haben wir, um salzsaures und freies Pyridin zu entfernen, mit eiskaltem Wasser verrieben, abgesaugt, getrocknet und einige Male mit Benzol ausgekocht. Hierbei blieb ein gelblicher Körper vom Schmp. 286° zurück, der sich als das Chlorhydrat des Diphenyl-benzamidins erwies. Das Amidin selbst erhielten wir durch Fällen der alkoholischen Lösung des Salzes mit wäßrigem Ammoniak. Es krystallisierte aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 144° und wurde identifiziert, indem wir es mit einem aus Benzanilid-imidchlorid und Anilin direkt dargestellten Produkt verglichen. Die Benzollösung hinterließ beim Eindampfen einen hellgelben, krystallinischen Rückstand, der, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, bei 122—123° schmolz und sich als Benzoyl-anthranil erwies. Zum Vergleich wurde Benzoyl-anthranil aus Anthranilsäure und Benzoylchlorid dargestellt. Der Mischschmelzpunkt lag ebenfalls bei 122—123°.

Die Identität des Benzoyl-anthranils wurde weiter durch Überführung in Benzoyl-anthranilsäure vom Schmp. 181° und durch Analysen bewiesen.

0.1210 g Sbst.: 0.3328 g CO_2, 0.0456 g H_2O. — 0.1349 g Sbst.: 7.7 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{14}H_9O_2N$. Ber. C 75.32, H 4.04, N 6.28.
Gef. » 75.10, » 4.21, » 6.50.

Nachdem uns dieser Vorversuch Einblick in den Verlauf der Reaktion gegeben hatte, wählten wir bei einem neuen Versuch die Bedingungen insofern günstiger, als wir mehr Benzanilid-imidchlorid anwandten, soviel als nötig ist, um das gesamte Anilin in Diphenylbenzamidin-Chlorhydrat überzuführen, statt eines, zwei Moleküle. Ferner wurde der beim Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand in etwas anderer Weise aufgearbeitet. Um den Einwand nicht aufkommen zu lassen, daß das Benzoyl-anthranil sich erst beim Behandeln mit Wasser aus irgend einem Zwischenprodukte gebildet habe, wurde bei diesem und den späteren Versuchen dem Rückstande das Benzoyl-anthranil direkt durch Auskochen mit Benzol entzogen und der in Benzol unlösliche Anteil erst durch Behandeln mit kaltem Wasser von dem salzsauren Pyridin befreit. $1^3/_4$ g Anthranilsäure

(1 Mol.), 5 g Benzanilid-imidchlorid (2 Mol.) und 1 1/2 g Pyridin (1 Mol.) lieferten

2.8 g	Benzoyl-anthranil	statt der	berechneten	2.9 g,
3.4 »	Amidinchlorhydrat	»	»	»	4.2 »,
1 »	Pyridinchlorhydrat	»	»	»	2 ».

Außerdem waren noch geringe Mengen Benzanilid, Benzoyl-anthranilsäure und Pyridin vorhanden.

Einwirkung von Benzanilid-imidchlorid unter gleichen Bedingungen auf Anilin.

Um zu prüfen, ob unsere Annahme, daß das Imidchlorid in erster Linie mit der Aminogruppe und nicht mit der Carboxylgruppe der Anthranilsäure reagiert, richtig war, ließen wir unter gleichen äußeren Bedingungen Benzanilid-imidchlorid bei Gegenwart von Pyridin in absolutem Äther auf Anilin einwirken. Aus der Lösung schied sich ein Teil des entstandenen Diphenyl-benzamidin-Chlorhydrats fest ab, der Rest wurde beim Verdunsten des Äthers gewonnen. Das spricht für unsere Vermutung. Das Chlorhydrat war als Rohprodukt rot. Dieselbe Farbe hatte es bei den oben beschriebenen Versuchen, die als Hauptprodukt Benzoyl-anthranil lieferten. Wenn Chinolin oder Kaliumcarbonat als salzsäurebindende Mittel benutzt wurden, war es dagegen weiß. Die rote Farbe verschwindet beim langsamen Erhitzen bei etwa 150° ziemlich plötzlich. Anscheinend entweicht dabei etwas Pyridin. Daraus schließen wir, daß die Farbe von irgend welchen Pyridinverbindungen herrührt. Auch durch Ammoniak oder Natronlauge wird die Farbe sofort zerstört.

Einwirkung von Benzanilid-imidchlorid auf Anthranilsäure ohne salzsäurebindende Mittel.

3 1/2 g Anthranilsäure (1 Mol.) und 5 1/2 g Benzanilid-imidchlorid (1 Mol.) wurden in 50 ccm absolutem Äther mit einander zur Reaktion gebracht. Der nach dem Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand wurde mit Benzol ausgekocht, um ihm das Benzoyl-anthranil zu entziehen, und dann mit kaltem Wasser behandelt, um das salzsaure Anilin herauszulösen. Wir erhielten

4.2 g	Benzoyl-anthranil	statt der	berechneten 5.8 g,
1 »	Amidinchlorhydrat,		
2 »	Anilinchlorhydrat, mit etwas Anthranilsäurechlorhydrat verunreinigt.		

Versuche mit Chinolin oder Kaliumcarbonat als salzsäurebindende Mittel verliefen wie der eben beschriebene Versuch.

Einwirkung von Benzanilid-imidchlorid auf Anthranil.

Äquimolekulare Mengen Benzanilid-imidchlorid und Anthranil wirkten bei Gegenwart von Pyridin in absolutem Äther bei mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur nicht auf einander ein. Nach dem Verdunsten des Äthers ließ sich dem Rückstand nach dem Ansäuern das Anthranil durch Destillation mit Wasserdampf wieder entziehen.

Beim Erhitzen der Komponenten in Pyridinlösung auf dem Wasserbade entstand eine braune, zähe Masse, die beim Erkalten glasig erstarrte und sich dann pulverisieren ließ. Das Produkt war chlorhaltig, konnte aber nicht weiter untersucht werden, da es sich nicht reinigen ließ.

Darstellung des Diphenyl-chinazolons aus anthranilsaurem Natrium und Benzanilid-imidchlorid.

4 g anthranilsaures Natrium wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit $1^1/_3$ g Benzanilid-imidchlorid, die in Äther gelöst waren, einen Tag lang geschüttelt. Der beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende Körper krystallisierte aus absolutem Alkohol in Prismen vom Schmp. 158—159°. Löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Essigester, Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Ausbeute etwa 1.5 g.

0.1645 g Sbst.: 0.4851 g CO_2, 0.0786 g H_2O. — 0.1202 g Sbst.: 9.9 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{20}H_{14}ON_2$. Ber. C 80.53, H 4.70, N 9.39.
Gef. » 80.42, » 5.35, » 9.50.

Das Diphenyl-chinazolon hat schwach basische Eigenschaften. Erhitzt man es mit konzentrierter Salzsäure, so krystallisiert beim Erkalten ein salzsaures Salz desselben aus, das gegen 172° schmilzt. Versucht man es umzukrystallisieren, so wird die Salzsäure wieder abgespalten und das Chinazolon zurückgebildet.

399. A. Hantzsch: Chromoisomerie und Homochromisomerie beim Azophenol.

(Eingegangen am 5. August 1910.)

Wie ich kürzlich zeigte, bestehen einige Nitraniline nicht nur in optisch stark verschiedenen (gelben und roten) »Chromoisomeren«, sondern außerdem noch in optisch identischen »Homochromisomeren«[1]). Ganz Ähnliches gilt zufolge der vorliegenden kleinen, mit freundlicher Zustimmung des Hrn. R. Willstätter ausgeführten Arbeit für die von ihm entdeckten isomeren Azophenole[2]).

α-Azophenol, das direkte Reduktionsprodukt des *p*-Nitrophenols, ist im wasserfreien Zustande grün; β-Azophenol, das Reduktionsprodukt des Chinonazins (das aus α-Azophenol durch Oxydation erhalten wird), ist im wasserfreien Zustande dunkelrot. Beide Azophenole bilden sehr beständige Hydrate, die einander bereits viel ähnlicher sind; denn α-Azophenol-hydrat ist gelb, β-Azophenol-hydrat in der einen Modifikation gelb, in der anderen ziegelrot. Im übrigen sind die beiden Azophenole, gleich den chromoisomeren Nitranilinen, einander physikalisch und auch chemisch außerordentlich ähnlich; nach meinen Beobachtungen sogar noch etwas mehr, als nach denen von Willstätter. So verhielten sich beide Isomere beim Erhitzen ganz gleich; sie schmolzen unter Verkohlung zwischen 216—218° (korr.), während nach Willstätter die α-Form bei 215°, die β-Form bei 212° (unkorr.) unter Zersetzung schmilzt.

Auch die auf meine Veranlassung von Dr. Ph. Robertson untersuchten Salze aus α- und β-Azophenol sind einander sehr ähnlich. Wie das Oxy-azobenzol gelbe und rote chromoisomere Alkalisalze und orange Mischsalze bildet[3]), so leiten sich auch von jedem Dioxy-azobenzol (Azophenol) verschiedenfarbige Alkalisalze ab, die bisweilen Farbveränderungen (Chromotropie) aufweisen, aber stets wieder das ursprüngliche Azophenol regenerieren, also als gesonderte α- und β-Salze bestehen.

Noch wesentlicher ist, daß die Salze aus α- und β-Azophenol fast die gleiche Farbe und die gleichen Chromotropien zeigen, also optisch einander sehr ähnlich sind. Und wenn bisweilen kleine Farbunterschiede bei den festen Salzen bestehen bleiben, so rührt dies wohl nur davon her, daß chromoisomere Salze auch von anderen Säuren, z. B. von Nitrophenolen und Violursäuren, unter anscheinend gleichen Bedingungen bisweilen von etwas verschiedener Farbnuance erhalten werden; denn da sich ganz gleiche Bedingungen

---

[1]) Diese Berichte **43**, 1662 [1910].

[2]) R. Willstätter, diese Berichte **39**, 3492 [1906]; Willstätter und Benz, diese Berichte **40**, 1578 [1907].

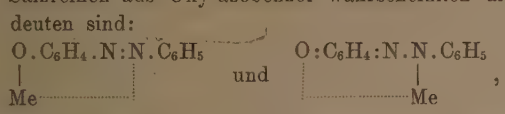
[3]) A. Hantzsch und Ph. Robertson, diese Berichte **43**, 106 [1910].

selbst bei der Fällung kaum herstellen lassen, so können dadurch auch Mischsalze von etwas anderer Zusammensetzung und Farbe erzeugt werden. Schon das Verhalten der alkoholischen Azophenollösungen gegen Natrium- und Kaliumäthylat zeigt dies an. Hierdurch werden aus der α- und aus der β-Form nach der bei den Oxyazobenzolsalzen bereits beschriebenen Methode bald gelborange, bald rote bis braunrote Salze erzeugt, die nicht nur wegen ihrer wechselnden Farbe, sondern auch wegen ihres analytisch nachgewiesenen wechselnden Alkohol-Gehaltes Gemische oder Mischsalze von chromoisomeren Formen sind. Während der Entfernung des Alkohols, sogar bei niederer Temperatur im Vakuum, verändern sie meist ihre Farbe, wie die folgende tabellarische Zusammenstellung der im trocknen Zustande analysierten Salze zeigt.

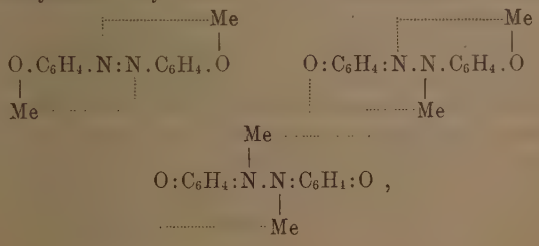
Alkalisalze aus α- und β-Azophenol.

Lithiumsalze		Natriumsalze			Kaliumsalze	
wasserfrei	Alkoholat	wasserfrei	+ x Alkohol	+ y Alkohol	wasserfrei	+ 1 Alkohol
olivgrün bis gelbgrün	gelb bis rot	rot bis braunrot	gelb-orange	rot bis rotbraun	rot bis braunrot	gelb-orange

Diese verschiedenfarbigen Salze, zu denen noch grüne Hydrate hinzukommen, die aus den wasserfreien Salzen an der Luft entstehen, wechseln ihre Farbe manchmal schon bei geringer Änderung der äußeren Bedingungen; so ist die Natriumalkoholat-Fällung meist zuerst gelb, wird aber häufig schon auf dem Filter tief orange und dann sogar manchmal wieder gelb. Es handelt sich hierbei also zweifellos um chromoisomere Salze mit ausgesprochener Chromotropie. Für ihre Konstitution dürfte Folgendes gelten: Wie die beiden (gelben und roten) Salzreihen aus Oxy-azobenzol wahrscheinlich als Valenzisomere zu deuten sind:

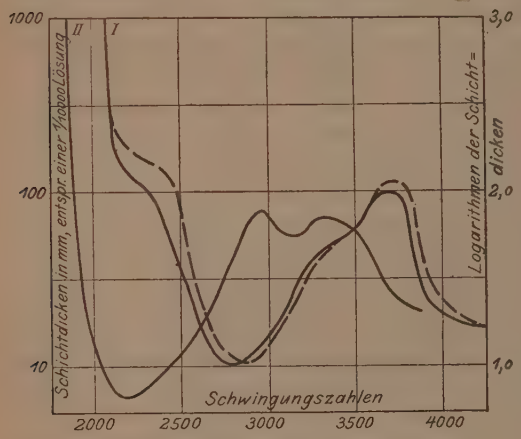


so sind von jedem Dioxy-azobenzol drei valenzisomere Salze ableitbar:



denen also drei chromoisomere Formen entsprechen würden. In der Tat kann man gelbe, rote und grüne Salze als einheitliche Typen unterscheiden; diese würden dunkelorange, braunrote, gelbgrüne und ähnlich mischfarbige Mischsalze bilden. Da die beiden Azophenole in Form ihrer Salze ihre Isomerie beibehalten und Chromoisomere von gleicher Farbe erzeugen, so werden insgesamt sechs chromoisomere Azophenolsalze bestehen. Allein da mit der Zahl der Chromoisomeren auch die der Mischsalze steigt, so ist es erklärlich, daß die Azophenolsalze in einheitlichen Chromoisomeren noch schwieriger zu isolieren sind, als die Oxyazobenzolsalze.

Auch die Farbverschiedenheit der freien Azophenole (α-Form grün, β-Form dunkelrot) und die des β-Azophenol-hydrats (das in einer gelben und einer roten Form besteht) dürfte danach als Valenzisomerie zu deuten und durch ähnliche Nebenvalenzformeln darzustellen sein.



Azophenol-Hydrat (α_1, β_1 und β_2) in Alkohol I ————
» » in Äther - - - - - -
Azophenol-Natrium (α_1 und β_1) in Alkohol II ————
+ 100 Na-Äthylat

Sehr bemerkenswert ist das Ergebnis der Untersuchung der Absorptionsspektren, nämlich die völlige optische Identität von α- und β-Azophenol einerseits und von α- und β-Azophenolsalzen andererseits in allen Lösungen, wie dies die nebenstehende Tafel dartut.

Dieser optischen Identität schien allerdings die Angabe Willstätters zu widersprechen (l. c. S. 3500), daß sich das β-Derivat mehr orangestichig in Äther löse, als das α-Derivat, was auch für ein mir freundlichst zugesandtes Präparat bestätigt wurde. Allein diese kleine Abnormität konnte auf Spuren von (durch Oxydation teilweise gebräuntem) Phenylhydrazin zurückgeführt werden, das dem β-Derivat von seiner Darstellung her (Reduktion des Chinonazins durch Phenylhydrazin) leicht anhaftet, und das sich auch beim Alkalisieren durch den Geruch zu erkennen gab. Reines β-Azophenol wurde durch

Ausfällen seiner alkoholischen Lösung mit verdünnter Salzsäure gewonnen. Dieses Präparat gab nicht nur eine rein gelbe ätherische Lösung, sondern auch in dieser durch Untersuchung mit Königs Spektralphotometer genau dieselbe Molekularextinktion, wie die gleich konzentrierte Lösung des α-Derivats. Die Tafel läßt ferner erkennen, daß die Absorption durch verschiedene Medien nur sehr wenig, aber wieder bei beiden Isomeren gleichartig verändert wird. Durch Salzbildung wird sie fast genau so verstärkt und so weit nach dem Rot hin verschoben, wie die des gewöhnlichen Oxy-azobenzols, aber wieder bei beiden Isomeren genau um den gleichen Betrag. Nur tritt bei den Salzen der Azophenole noch ein neues Band im Ultraviolett auf, das zwar nur sehr klein und flach, aber nach den übereinstimmenden Befunden von Dr. Ph. Robertson und Dr. Chr. Hansen sicher vorhanden ist, obgleich es sich in Tucks Photographie[1]) der Salzlösungen des gewöhnlichen (α-) Azophenols nicht findet.

Die chromoisomeren Azophenole, sowie die verschiedenen, von jedem sich ableitenden, chromoisomeren Salze werden also in Lösung zu Homochromisomeren und erinnern durch diese Eigentümlichkeit an die chromoisomeren Nitraniline, die ebenfalls optisch identische Lösungen von Homochromisomeren erzeugen. Da nun, wie ich in meiner Arbeit über Homochromisomerie[2]) gezeigt habe, bisher nur Stereoisomere (stereoisomere Chinonoxime, Benzaldoxime, Benziloxime) an sich und in Form ihrer Salze optisch identische oder doch einander sehr ähnliche Lösungen erzeugen, so wird Homochromie wohl auch hier auf Stereoisomerie zurückzuführen sein; α- und β-Azophenol erscheinen danach entsprechend Willstätters Vermutung als *syn*- und *anti*-Azokörper im Sinne der Formeln:

$$\begin{array}{l} HO.C_6H_4.\underset{\cdot\cdot}{N} \\ HO.C_6H_4.\underset{\cdot\cdot}{N} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} HO.C_6H_4.\underset{\cdot\cdot}{N} \\ \qquad\qquad \underset{\cdot\cdot}{N}.C_6H_4.OH \end{array}.$$

Hiermit stimmen auch die Resultate einer nahezu abgeschlossenen optischen Untersuchung über stereoisomere *syn*- und *anti*-Diazokörper überein.

Nur ist diese Auffassung zu erweitern: Die Existenz von Chromoisomeren im festen Zustand (z. B. die eines roten und eines grünen wasserfreien Azophenols) nötigt zu der Annahme, daß sich aus den optisch identischen Stereoisomeren durch verschiedene, von der Konfiguration beeinflußte Betätigung von Nebenvalenzen im festen Zustand Valenzisomere von verschiedener Stabilität bilden; diese erzeugen ver-

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **95**, 1816 [1909].

[2]) Diese Berichte **43**, 1651 [1910].

schiedene Farbe — und damit die verschiedenen Chromoisomeren. Unter dem Einfluß der Lösungsmittel werden aber die Nebenvalenzbindungen in beiden stereoisomeren Reihen wieder gleichartig und dadurch Lösungsgleichgewichte von Stereoisomeren mit identischer Nebenvalenzbindung, also von Homochromisomeren, gebildet.

---

400. A. Hantzsch: Berichtigungen zu meiner Arbeit über isomere Nitraniline.

(Eingegangen am 5. August 1910.)

In meiner kürzlich veröffentlichten Arbeit über chromoisomere und homochromisomere Nitraniline[1]) finden sich einige Versehen und Druckfehler, die hiermit berichtigt werden sollen.

Erstens ist das von mir auf S. 1673 als neu angeführte symmetrische Nitro-phenylendiamin bereits von B. Flürscheim[2]) beschrieben worden, worauf mich der Autor freundlichst aufmerksam gemacht hat.

Zweitens sind folgende Druckfehler zu korrigieren: S. 1666 Zeile 24 von oben ist statt (»labiles Gelb?«) zu setzen »sowie labiles Gelb«; S. 1675 Zeile 14 von unten sollte heißen: bei 120° (nicht 129°) werden die Krystalle dunkler und schmelzen bei 128—129° (nicht bei 128—120°); auf S. 1679 sind die Pfeile im Diagramm folgendermaßen zu vertauschen: Stabiles Gelb ⇌ Stabiles Orange; was schon aus dem Text hervorgeht; S. 1683 vorletzte Zeile sollte stehen 2.4-Dinitro-diphenylamin statt 2.4-Trinitro-diphenylamin. Sodann sei zu der Bemerkung von M. Busch[3]) hinzugefügt, daß ich an der Arbeit von ihm und Pungs nur »gerügt« habe, einige neue verschiedenfarbige Modifikationen von Nitranilinen im Titel einer Abhandlung als Isomere zu bezeichnen, ohne die Isomerie zu diskutieren, geschweige denn nachzuweisen. Schließlich konnte auch der erst von mir gelieferte Beweis überhaupt nicht, wie es in der zitierten Notiz dargestellt wird, durch die sehr einfachen Molekulargewichtsbestimmungen, sondern nur durch den recht schwierigen Nachweis der gesonderten Existenz verschiedener Formen in Lösung erbracht werden.

---

[1]) Diese Berichte **43**, 1662—1685 [1910].
[2]) Journ. f. prakt. Chem. **71**, 539.
[3]) Diese Berichte **43**, 2070 [1910].

401. G. Schultz: Über einige Bestandteile des Steinkohlenteers. VI. Isopropyl-benzol (Cumol).

(Mitbearbeitet von A. Székely.)

[Aus dem Chem.-techn. Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule, München.]

(Eingegangen am 12. August 1910.)

Wie in früheren Mitteilungen[1]) gezeigt wurde, kommen im Rohcumol des Steinkohlenteers, außer Pseudocumol und Mesitylen, noch die 3 Äthyltoluole und *n*-Propylbenzol vor. Damit ist die Annahme von J. Moschner[2]) bestätigt, daß das Rohcumol noch andere, bis jetzt nicht daraus gewonnene Kohlenwasserstoffe enthält.

Die vorliegende Mitteilung betrifft die Entdeckung des seit langem im Steinkohlenteer gesuchten, aber bisher noch nicht aufgefundenen Isopropyl-benzols (Cumols).

Dieser Kohlenwasserstoff hat von allen Isomeren der Formel C_9H_{12} den niedrigsten Siedepunkt (152.5—153.5°). Analog wie das *n*-Propylbenzol als Begleiter des Pseudocumols bei der Isolierung des letzteren aus Rohcumol in der rohen Pseudocumol-sulfosäure auftritt, so erscheint das Isopropylbenzol als Begleiter des Mesitylens in der rohen Mesitylen-sulfosäure.

Aus der letzteren ist es dann auch von uns gewonnen worden. Die Abscheidung des *n*-Propylbenzols aus der rohen Pseudocumolsulfosäure gelang noch verhältnismäßig einfach, weil man es mit festen Körpern zu tun hatte, welche man durch fraktionierte Krystallisation trennen kann. Die rohe Mesitylen-sulfosäure ist jedoch eine dicke, braune Flüssigkeit, zu deren Zerlegung ein anderer Weg eingeschlagen werden mußte.

Zu diesem Zwecke wurde sie zunächst mit überhitztem Wasserdampf gespalten und der so erhaltene Kohlenwasserstoff durch wiederholtes Fraktionieren verarbeitet:

Dabei wurden 3 Hauptfraktionen erhalten:

Ca. 30% der Gesamtmenge siedeten bis 161°, weitere 30% von 165—175°. Die zwischen diesen Destillaten liegende Fraktion bestand im wesentlichen aus Mesitylen.

Außerdem wurden bei dieser Fraktionierung noch etwas Naphthalin und bis 300° siedende braune Öle erhalten.

Hier haben wir es mit den von 150—161° siedenden Teilen zu tun. In diesen wurde das Isopropyl-benzol nachgewiesen. Dieser Nachweis geschah sowohl durch Überführung des Kohlenwasserstoffes

[1]) Diese Berichte **42**, 3613 [1909] und **42**, 3717 [1909].

[2]) Diese Berichte **34**, 1259 [1901].

in das flüssige Mononitroprodukt, welches durch Reduktion in das Amin und weitergehend in Oxalat und Acetylverbindung übergeführt wurde, als auch durch Oxydation des Mononitrokörpers zu *p*-Nitrobenzoesäure.

Außerdem wurde aus der von 150—155° siedenden Fraktion das Sulfamid des Isopropylbenzols hergestellt.

1. Nitrierung der Kohlenwasserstoffe.

Die einzelnen Fraktionen wurden mit einer von E. Nölting und S. Forel[1]) für *o*-Xylol angegebenen Nitriersäure unter stetem, raschem Rühren und Kühlen unter 0° in Mononitroprodukte übergeführt.

Die mit Wasserdampf leichter flüchtigen Anteile der öligen Mononitroprodukte wurden bei 32—30 mm Druck im Vakuum destilliert, wobei sie in drei Fraktionen, einen Vorlauf bis 145°, eine Hauptfraktion bis 150°, und in einen über 150° siedenden Nachlauf geteilt wurden. Sämtliche zwischen 145° und 150° siedenden Fraktionen wurden vereinigt und einer nochmaligen Destillation im Vakuum unterworfen. Der größte Teil der Öle siedete bei 16—15 mm Druck zwischen 130—133°, und bei gewöhnlichem Druck zwischen 240° und 245°.

0.3278 g Sbst.: 25 ccm N (21°, 719 mm).

$C_9H_{11}NO_2$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.20.

Mit diesem Mononitrokörper wurden die nachfolgenden Versuche ausgeführt:

Reduktion des Mononitrokörpers.

Das Öl wurde mit Zinn und Salzsäure reduziert, das Amin mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert, getrocknet und destilliert. Die Base bildet ein hellgelbes Öl, welches sich am Licht rasch dunkel färbt, aromatisch-basischen Geruch besitzt und bei 223—230° siedet. Sie wurde in drei Fraktionen a) bis 225°, b) bis 228°, c) bis 230° geteilt.

Oxalat aus Fraktion a.

Die Base wurde mit einer kalt gesättigten Lösung der berechneten Menge Oxalsäure in das Oxalat übergeführt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren dieses aus kochendem Wasser gelang es, eine Fraktion zu erhalten, deren Schmelzpunkt (159°) mit dem des Oxalats des *p*-Cumidins übereinstimmt[2]). Es bildete weiße, rhombische Krystalle, die unter Zersetzung schmolzen.

---

[1]) Diese Berichte **18**, 2670 [1885].

[2]) Diese Berichte **16**, 111 [1883] und **21**, 1158 [1888].

Aus der Mutterlauge wurde ein leichter löslicher Anteil erhalten, welcher dem Oxalat des *o*-Cumidins[1]) entspricht; es krystallisierte in glänzenden Prismen, die ihren Schmelzpunkt bei 172° hatten.

Acetylverbindung aus Fraktion a.

Obige Base wurde mit Essigsäureanhydrid in das Acetylderivat übergeführt. Bei der fraktionierten Krystallisation aus verdünntem Alkohol wurden 3 Fraktionen erhalten. Ein schwer löslicher, in breiten Prismen krystallisierter Anteil, der in feinen Nadeln sublimierte, bei 216—217° schmolz und demnach das Acetylmesidin sein mag, ein leichter löslicher, bei 156—162° schmelzender und zuletzt ein sehr leicht löslicher Anteil, der nochmals umkrystallisiert in büschelförmig gruppierten Krystallnadeln vom Schmp. 102° krystallisierte und daher als Acetyl-*p*-cumidin[2]) bezeichnet werden kann. Dieselben Krystalle wurden auch aus der abgespaltenen Base des obigen Oxalats erhalten, und zwar wurde zu diesem Zwecke das dem *p*-Amino-isopropyl-benzol entsprechende Oxalat durch Kochen mit Natronlauge zerlegt, das frei gewordene Amin mit Wasserdampf übergetrieben und dem wäßrigen Destillat durch Äther entzogen.

Eine Stickstoffbestimmung der Acetylverbindung gab folgende Zahlen:

0.1356 g Sbst.: 9.8 ccm N (16°, 706 mm).

$C_{11}H_{15}NO$. Ber. N 7.90. Gef. N 7.77.

Oxydation des Mononitrokörpers.

Nachdem wiederholte Versuche mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat zu keinem Resultat führten, da dabei der Mononitrokörper vollständig verbrannte, wurde als Oxydationsmittel Salpetersäure angewendet. Im Anfang wirkte das durch Siedeverzug plötzlich stürmisch eintretende Sieden störend, doch die Anwendung eines Siederöhrchens hat diesen Übelstand beseitigt. 1 Gewichtsteil des Öles wurde am Rückflußkühler mit einem Gemisch von 3 Gewichtsteilen konzentrierter Salpetersäure von 1.48 spez. Gewicht und 4.5 Teilen Wasser erhitzt. Nach 6-tägigem Erhitzen war der größte Teil des Öles in ein weißes, schwer lösliches Produkt verwandelt. Letzteres enthielt, neben in verdünntem Alkohol leichter löslichen Säuren, die bei 236—238° schmelzende *p*-Nitro-benzoesäure.

0.1242 g Sbst.: 9.3 ccm N (16°, 722 mm).

$C_7H_5NO_4$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.24.

Trinitroverbindungen.

Wird das oben beschriebene Mononitroprodukt weiter nitriert, so erhält man ein Gemenge von festen und öligen Trinitrokörpern.

[1]) Diese Berichte **21**, 1162 [1888]. [2]) Diese Berichte **21**, 1159 [1888].

Der feste Teil bestand neben dem in Alkohol schwer löslichen Trinitromesitylen wesentlich aus einem in Alkohol leicht löslichen Gemenge von feinen Nadeln und blättrigen Krystallen, welche sich durch fraktionierte Krystallisation nicht weiter trennen ließen und einen Schmelzpunkt von 80—90° zeigten.

Eine Stickstoffbestimmung zeigte, daß man es mit einem Trinitrokörper von der Formel $C_9H_9(NO_2)_3$ zu tun hat.

0.0996 g Sbst.: 15.6 ccm N (20°, 719 mm).

$C_9H_9(NO_2)_3$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.79.

Daneben bildete sich in verhältnismäßig großer Menge ein öliges Trinitroprodukt, welches sich durch weiteres Nitrieren nicht in einen festen Körper überführen ließ.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.1698 g Sbst.: 24.6 ccm N (18°, 710 mm).

$C_9H_9(NO_2)_3$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.12.

2. Sulfamide der Kohlenwasserstoffe (Fraktion 150—155°).

10 g Kohlenwasserstoff wurden mit einem Gemische von 15 g konzentrierter Schwefelsäure und 5 g rauchender Schwefelsäure versetzt, wobei sich das Gemisch mäßig erwärmte, und unter öfterem Umschütteln des Reaktionsgemisches 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es wurde dabei die ganze Menge des Kohlenwasserstoffes sulfuriert. Zu der schwefelsauren Lösung wurden 5 ccm Wasser gesetzt. Nach 4 Tagen trennte sich der Kolbeninhalt in 2 Schichten, in eine fast ungefärbte untere Schicht, die aus verdünnter Schwefelsäure bestand, und in eine schwarzbraune obere Schicht, welche die Sulfosäure war.

Die Bariumsalze der letzteren wurden in einen leichter und einen schwerer löslichen Anteil getrennt. Aus beiden Anteilen wurde das Bariumsalz in das Natriumsalz verwandelt. Aus den getrockneten Natriumsalzen wurden ölige Sulfochloride und aus diesen die Sulfamide dargestellt. Das aus dem leichter löslichen Salz erhaltene Sulfamid lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol leicht lösliche, glänzende kleine Nadeln vom Schmp. 96—98°, die demnach dem *o*-Isopropylbenzol-sulfamid[1]) entsprechen.

0.1228 g Sbst.: 8.3 ccm N (21°, 718 mm).

$C_9H_{11}SO_2NH_2$. Ber. N 7.03. Gef. N 7.23.

Das schwerer lösliche Salz gab ein Gemenge von Sulfamiden vom Schmp. 132—141°.

---

[1]) Diese Berichte **18**, 1241 [1885]; **23**, 3195 [1890].

Daß keine bedeutende Menge der *para*-Verbindung erhalten wurde, ist durch die Annahme von Claus und Tonn[1]) zu erklären, daß die anfangs gebildete *para*-Säure in die *ortho*-Säure umgewandelt wird.

München, im August 1910.

---

402. Emil Fischer und Hans Fischer: Über einige Derivate des Milchzuckers und der Maltose und über zwei neue Glucoside.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. August 1910.)

Durch Zersetzung der β-Acetobromglucose mit Silbercarbonat bei Gegenwart von wenig Wasser entsteht neben Tetraacetylglucose das Acetylderivat eines Disaccharides vom Typus der Trehalose, das deshalb Isotrehalose genannt wurde[2]). Durch Übertragung dieser Reaktion auf die Acetohalogenverbindungen der Maltose und ihrer Verwandten durfte man hoffen, künstliche Tetrasaccharide zu gewinnen. Wir haben die Reaktion beim Milchzucker genauer studiert und durch Einwirkung von Silbercarbonat auf Acetobromlactose in trockner Chloroformlösung ein Produkt erhalten, das nach der Analyse wohl das Tetradekaacetyl-Derivat eines Tetrasaccharids sein könnte. Durch Barythydrat läßt es sich auch zu einem Zucker verseifen, aber dieser hat nicht die Eigenschaften eines einheitlichen Körpers, denn er reduziert noch etwas die Fehlingsche Lösung und liefert auch mit Phenylhydrazin wenig Phenyllactosazon. Aus dem Reduktionsvermögen und der Menge des Osazones kann man den Schluß ziehen, daß ungefähr 25 % des Zuckers aus Milchzucker oder einem leicht in Milchzucker übergehenden Körper besteht. Der übrige Teil des Präparates dürfte ein hochmolekulares, nicht reduzierendes Kohlenhydrat, wahrscheinlich ein Tetrasaccharid vom Typus der Trehalose, sein. Wir haben aber keinen Weg gefunden, es in reinem Zustand zu isolieren, und wir übergeben unsere leider unvollendeten Versuche nur deshalb der Öffentlichkeit, weil wir nicht wissen, ob es uns noch möglich ist, sie zu einem befriedigendem Abschluß zu bringen.

---

[1]) Diese Berichte **18**, 1239 [1885].

[2]) E. Fischer und K. Delbrück, diese Berichte **42**, 2776 [1909].

Der Übertragung der gleichen Reaktion auf die Maltose stand die schwere Beschaffung des Ausgangsmaterials im Wege, denn die krystallisierte Acetobrommaltose ist bisher nur aus der Octacetylverbindung durch flüssigen Bromwasserstoff erhalten worden[1]), und dies Verfahren ist für die Bereitung größerer Mengen wenig geeignet. Wir haben deshalb versucht, die Acetobrommaltose durch Behandlung des Disaccharids mit Acetylbromid darzustellen, aber so nur ein amorphes Produkt erhalten, das nicht völlig zu reinigen war; trotzdem konnte es für einige Synthesen verwendet werden. So erhielten wir durch Kombination mit Menthol das schön krystallisierende Heptacetyl-menthol-maltosid und daraus durch Verseifung das ebenfalls krystallisierte freie Menthol-maltosid. Ferner entsteht aus der roten Acetobrommaltose durch Wasser und Silbercarbonat ein schön krystallisierter Stoff, der nach der Analyse Heptacetyl-maltose ist. Da er auch aus der krystallisierten Acetochlormaltose gewonnen wurde, so halten wir es für wahrscheinlich, daß er der Tetraacetylglucose und der in der späteren Mitteilung beschriebenen Heptacetylcellobiose ähnlich konstituiert ist, obschon er sich in verdünnten Alkalien sehr viel schwerer als jene löst.

Daß die Monosaccharide sich mit den mehrwertigen Alkoholen durch Salzsäure zu Glucosiden verbinden lassen, ist früher an dem Beispiel des Glykols und Glycerins[2]) gezeigt worden, aber keins von diesen Produkten ist bisher krystallisiert erhalten worden. Bei der Glucosid-Synthese mittels der Acetohalogenverbindungen hat man den großen Vorteil, daß die zuerst entstehenden Acetylderivate meist gut krystallisieren. Wir haben deshalb diese Methode auch auf die mehrwertigen Alkohole angewandt und durch Kombination von Glykol mit β-Acetobromglucose einen schön krystallisierten Acetylkörper erhalten. Dieser gab dann durch Verseifung das freie Glykol-glucosid, das wir ebenfalls, allerdings mit einiger Mühe, in krystallisierter Form darstellen konnten[3]). Wir bemerken, daß dieser Körper das erste künstliche krystallisierte Glucosid eines mehrwertigen Alkohols ist. Da es von Emulsin leicht gespalten wird, so darf man es der β-Reihe zuzählen.

---

[1]) E. Fischer und E. F. Armstrong, diese Berichte **35**, 3153 [1902].

[2]) E. Fischer, diese Berichte **26**, 2400 [1893] und E. Fischer und Beensch, diese Berichte **27**, 2478 [1894].

[3]) Nach Versuchen des Hrn. B. Helferich lassen sich nach derselben Methode krystallisiert erhalten die *d*-Glucoside von Benzylalkohol ($[\alpha]_D^{20}$ — 55.6°), Cyclohexanol ($[\alpha]_D^{20}$ — 41.5°), Geraniol ($[\alpha]_D^{27}$ — 37.3°), Cetylalkohol ($[\alpha]_D^{18}$ — 22.5°) und Glykolsäure ($[\alpha]_D^{20}$ — 43.8°). E. Fischer.

Einwirkung von Acetylbromid auf Maltose.

Übergießt man 10 g fein gepulverte käufliche Maltose mit 20 ccm Acetylbromid in einem mit eingeschliffenem Steigrohr versehenen Kölbchen, so beginnt sehr bald eine starke Entwicklung von Bromwasserstoff. Man mäßigt die Reaktion durch zeitweises Eintauchen in eine Kältemischung, so daß sie erst nach 10—15 Minuten beendet ist. Man kann auch größere Mengen von Maltose verarbeiten, muß aber dann noch vorsichtiger in der Regulierung des Prozesses durch Abkühlung sein. Selbstverständlich dauert in diesem Falle die Operation länger. Die Maltose geht bis auf geringe Reste in Lösung, und wenn die Entwicklung von Bromwasserstoff sehr schwach geworden ist, gießt man die dicke Flüssigkeit in viel kaltes Wasser. Das ausgeschiedene zähe Öl verwandelt sich beim Durchkneten bald in eine farblose, feste Masse. Sie wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, in Äther gelöst und vorsichtig nur solange mit einer kalten, verdünnten Lösung von Natriumbicarbonat geschüttelt, bis die Reaktion auf Kongorot verschwunden ist. Dann trocknet man flüchtig die abgehobene ätherische Lösung durch 5 Minuten langes Schütteln mit Chlorcalcium, filtriert und verdunstet unter stark vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur. Dabei bleibt zunächst ein dicker Sirup, der sich allmählich in eine amorphe, feste Masse verwandelt, die schließlich in ein weißes Pulver zerfällt. Die Ausbeute schwankt, im besten Falle betrug sie 16 g oder 80 % der Theorie.

Wie schon erwähnt, ist das Produkt nicht krystallisiert und auch nicht einheitlich. Selbst nach dem Umlösen aus heißem Ligroin vom Sdp. 90° gab eine Probe nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd Zahlen, welche nur annähernd auf die Formel einer Heptacetylbrommaltose stimmen.

0.2003 g Sbst.: 0.0524 g AgBr. — 0.1740 g Sbst.: 0.2930 g CO_2, 0.0864 g H_2O.

$C_{26}H_{35}O_{17}Br$ (699.20). Ber. C 44.62, H 5.05, Br 11.43.
Gef. » 45.93, » 5.55, » 11.13.

Wir haben deshalb für alle folgenden Operationen das Rohprodukt verwendet, das beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt.

Heptacetyl-maltose, $C_{12}H_{15}O_{11}(C_2H_3O)_7$.

Wir haben sie sowohl aus der reinen Acetochlormaltose wie aus der zuvor beschriebenen rohen Acetobrommaltose dargestellt. Da der erste Prozeß maßgebend für die Beurteilung ihrer Struktur ist, so wollen wir ihn zuerst beschreiben.

4 g Acetochlormaltose[1]), die aus Octacetylmaltose mit flüssiger Salzsäure dargestellt war, wurde in feuchtem Äther gelöst und mit 1.5 g frisch gefälltem Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Da bald starke Entwicklung von Kohlensäure eintritt, so muß das Gefäß öfters geöffnet werden. Die Heptacetylmaltose scheidet sich während der Operation krystallinisch aus. Wenn nach ca. 2 Stunden eine filtrierte Probe der ätherischen Lösung kein Chlor mehr enthält, wird der unlösliche Teil abgesaugt und mit ziemlich viel Chloroform ausgekocht. Beim Verdampfen des Chloroforms bleibt die Heptacetylmaltose zurück und wird aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Nach dreimaligem Umkrystallisieren betrug die Ausbeute an ganz reiner Substanz 2.3 g oder 58 % der Theorie. Das im Exsiccator getrocknete Präparat verlor bei 100° unter 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd kaum an Gewicht.

0.1670 g Sbst.: 0.2990 g CO_2, 0.0865 g H_2O.

$C_{26}H_{36}O_{18}$ (636.29). Ber. C 49.03, H 5.70.
Gef. » 48.83, » 5.79.

Sie krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 176—177° (korr. 179—180°). Sie ist selbst in heißem Wasser sehr schwer löslich. Am besten wird sie aus heißem Alkohol umkrystallisiert, worin sie in der Kälte recht schwer löslich ist. In Aceton ist sie sehr leicht, in Benzol, Chloroform und Acetylentetrachlorid in der Hitze noch recht leicht, in der Kälte etwas schwerer löslich. Sie reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme sehr stark. Für die optische Untersuchung wurden die Lösungen in Chloroform und Acetylentetrachlorid verwendet. Die Substanz zeigt schwache Mutarotation.

Als Beispiel führen wir folgende Beobachtungen mit einer Lösung in Acetylentetrachlorid an: 0.1143 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 2.2219 g. d = 1.5747. Drehung im 1-dm-Rohr bei 16° und Natriumlicht + 5.88° bis + 6.21°. (Enddrehung). Mithin

$$[\alpha]_D^{16} = +72.62^0 \text{ bis } 76.66^0 (\pm 0.2^0).$$

Viel bequemer ist die Darstellung der Heptacetylmaltose aus der rohen Acetobrommaltose. Die Operation ist genau die gleiche wie bei der Chlorverbindung, die Ausbeute aber erheblich geringer. An ganz reiner Substanz erhält man ungefähr $^1/_3$ des angewandten rohen Bromkörpers.

---

[1]) E. Fischer und E. F. Armstrong, diese Berichte **34**, 2885 [1901]. Man kann die Dauer der Wirkung der Salzsäure, die auf 16—20 Stunden angegeben ist, erheblich abkürzen, auf etwa 1 Stunde, wenn man das Rohr nach Auftauen der Salzsäure schüttelt und dadurch die Lösung beschleunigt.

0.1353 g Sbst.: 0.2433 g CO_2, 0.0709 g H_2O.

$C_{26}H_{36}O_{18}$ (636.29). Ber. C 49.03, H 5.70.
Gef. » 49.04, » 5.86.

Von den verschiedenen optischen Bestimmungen führen wir nur eine an, die mit einer Lösung in Acetylentetrachlorid ausgeführt ist. 0.2645 g Sbst. Gesamtgewicht 3.1234 g. d = 1.5747. Anfangsdrehung im 1-dm-Rohr bei 16° und Natriumlicht 9.9° nach rechts. Enddrehung 10.14° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{16} = +74.24^0 \text{ bis } +76.04^0 \ (\pm 0.2^0).$$

Auch in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeit haben wir keinen Unterschied von dem Produkt aus Acetochlormaltose beobachtet.

Die Heptacetylmaltose sollte nach der Bildung ebenso konstituiert sein wie die isomere Heptacetylcellobiose (s. folgende Mitteilung) oder wie die Tetracetylglucose. Sie unterscheidet sich aber davon durch das Verhalten gegen Alkali. Während jene beiden von sehr verdünnter, kalter Natronlauge sofort gelöst werden, ist das Maltosederivat dagegen viel resistenter. Es wird erst beim Schütteln ganz langsam gelöst. Vielleicht hängt das mit der geringeren Löslichkeit in Wasser zusammen.

Heptacetyl-menthol-maltosid.

Um eine befriedigende Ausbeute zu erzielen, ist ein großer Überschuß von Menthol nötig. 9.5 g amorphe, rohe Acetobrommaltose, 4.5 g trocknes Silbercarbonat, 25 g Menthol und 60 ccm absoluter Äther werden in einer Stöpselflasche geschüttelt. Sofort beginnt starke Kohlensäure-Entwicklung, und die ätherische Lösung scheidet einen Niederschlag ab. Nach ca. $^1/_2$ Stunde läßt die Gasentwicklung nach. Man schüttelt aber noch einige Stunden, bis die Flüssigkeit fast frei von Halogen ist. Man versetzt nun mit Chloroform, um den Niederschlag wieder zu lösen, saugt die Flüssigkeit ab, verdampft die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbad und verjagt schließlich das überschüssige Menthol mit Wasserdampf. Der erst ölige, später erstarrende Rückstand wird zweimal aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug nur 3.5 g oder 32.5 % der Theorie. Das liegt sicherlich zum Teil an der Unreinheit der Acetobrommaltose. Das Acetylmaltosid krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 183° (korr. 186°). Es ist geruchlos und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. In Chloroform, Essigäther, Benzol und Aceton ist es leicht, in Äther weniger leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0.1543 g Sbst.: 0.3158 g CO_2, 0.0980 g H_2O.

$C_{36}H_{54}O_{18}$ (774.44). Ber. C 55.78, H 7.03.
Gef. » 55.82, » 7.11.

Das Drehungsvermögen wurde in Acetylentetrachlorid bestimmt. 0.1984 g Sbst. Gesamtgewicht 2.6066 g. d = 1.546. Drehung bei 19° im 1-dm-Rohr 2.42° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{19} = +20.57^0 \ (\pm 0.2^0).$$

Dieselbe Substanz wurde noch zweimal umkrystallisiert. 0.2475 g Sbst. Gesamtgewicht 1.8727 g. d = 1.532. Drehung im ½-dm-Rohr 2.10° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{19} = +20.74^0 \ (\pm 0.3^0).$$

0.2148 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 2.3280 g. d = 1.560. Drehung im 1-dm-Rohr 3° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{19} = +20.84^0 \ (\pm 0.2^0).$$

Menthol-maltosid.

Eine Lösung von 7.5 g der Heptacetylverbindung in 100 ccm heißem Alkohol wird in eine ebenfalls heiße Lösung von 25 g reinem krystallisiertem Bariumhydroxyd und 500 ccm Wasser eingegossen und das Gemisch 1½ Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei die anfänglich entstehende Ausscheidung bald wieder verschwindet. Man läßt dann erkalten, fällt den Baryt quantitativ als Sulfat und verdampft das Filtrat unter 15—20 mm Druck. Da die Flüssigkeit stark schäumt, so ist es ratsam, sie in einen Destillationskolben, der in Wasser von 50° steht, eintropfen zu lassen. Der Rückstand bildet eine farblose, amorphe Masse. Man löst ihn in nicht zu viel Wasser unter gelindem Erwärmen und läßt die Flüssigkeit im Vakuumexsiccator verdunsten. Nach kürzerer oder längerer Zeit krystallisiert das Maltosid in farblosen, feinen, verfilzten Nadeln. Durch Impfen kann die Krystallisation sehr beschleunigt werden. Die Ausbeute an reinem Präparat beträgt etwa 75 % der Theorie. Die bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrockneten Krystalle enthielten 2 Moleküle Wasser, von denen etwas mehr als die Hälfte im Exsiccator über Chlorcalcium langsam entweicht, während der Rest bei 100° und 15 mm rasch fortgeht.

0.7791 g lufttrockne Substanz verloren bei 100° und 15 mm über Phosphorpentoxyd im ganzen 0.0544 g.

$C_{22}H_{40}O_{11} + 2H_2O$ (516.36). Ber. H_2O 6.98. Gef. H_2O 6.98.

Für die Elementaranalyse, optische Bestimmung und Löslichkeitsproben wurde die bei 100° und 15 mm getrocknete Substanz benutzt.

0.1527 g Sbst.: 0.3069 g CO_2, 0.1142 g H_2O.

$C_{22}H_{40}O_{11}$ (480.32). Ber. C 54.96, H 8.39.
Gef. » 54.81, » 8.37.

0.1482 g Sbst. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 2.0041 g. d = 1.019. Drehung im 1-dm-Rohr bei 16° und Natriumlicht 1.07° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{16} = +14.20^0 \ (\pm 0.2^0).$$

0.1678 g Sbst. Gesamtgewicht 1.8168 g. d = 1.019. Drehung im 1-dm-Rohr bei 16° und Natriumlicht 1.34° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{16} = +14.23^0 \ [\pm 0.2^0).$$

Die trockne Substanz schmilzt bei 199° (korr. 203°). Sie löst sich in kaltem Wasser und heißem Alkohol ziemlich leicht, schwer in Chloroform und Aceton und sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. Sie schmeckt unangenehm, an bitter und süß erinnernd, und nach kurzer Zeit hat man ein ähnlich kühlendes Gefühl wie beim Genuß von Pfefferminz. Das Maltosid reduziert die Fehlingsche Lösung nicht. Von heißen, verdünnten Säuren wird es ziemlich rasch hydrolysiert unter Bildung von reduzierendem Zucker. Da das Präparat in kaltem Wasser viel leichter löslich ist als die früher[1]) beschriebenen Glucoside des Menthols und Borneols, so dürfte es für physiologische Beobachtungen noch besser geeignet sein als das von Hildebrandt[2]) studierte Borneol-glucosid.

Bariumsalz des Menthol-maltosids.

Das Maltosid bildet eine schön krystallisierende Bariumverbindung, die wir zufällig bei einer Verseifung des Acetylkörpers mit Bariumhydroxyd beobachteten, als der Alkohol aus der Flüssigkeit abdestilliert war. Sie schied sich schon in der Wärme (80°) aus der ziemlich verdünnten Lösung in großen Nadeln oder Prismen ab. Sie wurde warm abgesaugt und mit sehr wenig kaltem Wasser gewaschen, weil sie in reinem Wasser viel leichter löslich ist, als bei Anwesenheit von freiem Bariumhydroxyd. Da das Umkrystallisieren Schwierigkeiten machte, haben wir das Produkt direkt analysiert. Die Werte lassen trotz der mangelhaften Übereinstimmung mit der Theorie doch wenig Zweifel daran, daß hier ein Bariumsalz des Maltosids von der Formel $(C_{22}H_{39}O_{11})_2Ba$ vorliegt.

0.1774 g Sbst.: 0.3046 g CO_2, 0.1128 g H_2O. — 0.2318 g Sbst.: 0.0512 g $BaSO_4$.

$(C_{22}H_{39}O_{11})_2Ba$ (1095.99). Ber. C 48.17, H 7.17, Ba 12.53.
Gef. » 46.83, » 7.11, » 13.00.

Das Salz löst sich in reinem Wasser ziemlich leicht und zeigt alkalische Reaktion. Durch Kohlensäure wird daraus der größere Teil, aber nicht alles Barium als Carbonat gefällt.

---

[1]) E. Fischer und K. Raske, diese Berichte **42**, 1465 [1909].
[2]) H. Hildebrandt, Biochem. Ztschr. **21**, 1 [1909].

Tetracetyl-β-Glykol-glucosid.

20 g frisch destilliertes Glykol und 6 g reine Acetobromglucose werden unter Zusatz von 7.2 g frisch gefälltem und über Phosphorpentoxyd getrocknetem Silbercarbonat in einer Stöpselflasche geschüttelt. Sehr bald tritt lebhafte Entwicklung von Kohlensäure ein, so daß die Flasche in der ersten Stunde häufig geöffnet werden muß. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, wird noch 1—2 Stunden auf der Maschine geschüttelt und nun abgesaugt. Der Rückstand enthält neben den Silberverbindungen den größten Teil des Acetylkörpers. Dieser wird mit heißem Alkohol ausgelaugt. Verdampft man die alkoholischen Auszüge unter vermindertem Druck, so bleibt der Acetylkörper krystallinisch zurück und wird durch mehrmaliges Umlösen aus heißem Wasser gereinigt. Eine weitere, aber ziemlich geringe Menge des Acetylkörpers kann man durch wiederholtes Ausäthern der ersten Glykol-Mutterlauge gewinnen. Die Gesamtausbeute an reinem Acetylkörper betrug ungefähr 2.5 g oder 45 % der Theorie. Nebenher entsteht ein nicht krystallisierender Sirup, der auch ein Glucosid-acetat, vielleicht stereoisomer mit dem ersten Acetylkörper, zu sein scheint. Die feste Acetylverbindung krystallisiert aus Wasser in großen, farblosen, ziemlich derben Prismen, die zwischen 100° und 102° (korr. 101—103°) schmelzen. Sie ist in Wasser, warmem Benzol, Essigäther und Äther relativ leicht löslich, in Petroläther sehr schwer löslich. Sie reduziert die Fehlingsche Lösung nicht.

Im Vakuumexsiccator getrocknet, verlor sie bei 56° über Phosphorpentoxyd kaum an Gewicht und gab dann folgende Zahlen:

0.1964 g Sbst.: 0.3514 g CO_2, 0.1085 g H_2O. — 0.1455 g Sbst.: 0.2606 g CO_2, 0.0796 g H_2O.

$C_{16}H_{24}O_{11}$ (392.19). Ber. C 48.96, H 6.17.
Gef. » 48.80, 48.85, » 6.18, 6.12.

0.1438 g Sbst. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 3.0512 g. d = 1.012. Drehung im 1-dm-Rohr bei 16° und Natriumlicht 1.25° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{16} = -26.23^0.$$

Eine zweite Bestimmung mit einem Präparat anderer Darstellung gab: 0.0674 g Sbst. Gesamtgewicht 1.5158 g. d = 1.012. Drehung im 1-dm-Rohr bei 16° und Natriumlicht 1.17° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{16} = -26.00^0.$$

β-Glykol-*d*-glucosid.

5 g Acetylverbindung wurden mit 20 g krystallisiertem Barythydrat in 300 ccm Wasser gelöst und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Wir haben dann Kohlensäure bis zur neutralen Reaktion eingeleitet, heiß filtriert und nach dem Abkühlen den

Rest des Baryts mit Schwefelsäure quantitativ gefällt. Diese Entfernung des Baryts in zwei Phasen ist der direkten Fällung mit Schwefelsäure vorzuziehen, weil die Niederschläge leichter zu filtrieren sind. Als die zentrifugierte und klar filtrierte Lösung unter 15—20 mm zur Trockne verdampft wurde, blieb das Glucosid als farbloser Sirup zurück. Man löst ihn in nicht zuviel absolutem Alkohol, versetzt mit Essigäther bis zur beginnenden Trübung und läßt das nur locker verschlossene Gefäß stehen. Nach Wochen pflegt sich das Glucosid in ziemlich derben Krystallen abzuscheiden. Ist man einmal im Besitz von Krystallen, so kann man in der obigen, alkoholisch-essigätherischen Lösung die Krystallisation schon im Verlauf von einigen Stunden herbeiführen. Auch aus der konzentrierten, alkoholischen Lösung des Rohproduktes fällt beim Impfen das neue Glucosid rasch krystallinisch aus. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Denn aus 3 g reiner Acetylverbindung wurden 1.5 g krystallisiertes Glucosid gewonnen. Zur völligen Reinigung löst man in wenig Wasser, läßt im Vakuumexsiccator zum Sirup verdunsten, nimmt dann mit wenig Alkohol auf und impft. Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei.

Für die Analyse und optische Bestimmung wurde bei 80° unter 15 mm Druck getrocknet, wobei aber die exsiccatortrockne Substanz kaum an Gewicht verlor.

0.1370 g Sbst.: 0.2147 g CO_2, 0.0880 g H_2O.

$C_8H_{16}O_7$ (224.13). Ber. C 42.83, H 7.20.
Gef. » 42.74, » 7.19.

0.1212 g Sbst. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 1.3724 g. d = 1.031. Drehung im 1-dm-Rohr bei 16° und Natriumlicht 2.75° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{16} = -30.20^0 \ (\pm 0.2^0).$$

Zwei weitere Bestimmungen unter ähnlichen Verhältnissen ergaben:

$$[\alpha]_D = -30.10^0 \text{ und } -29.87^0.$$

Das Glykol-glucosid schmeckt süß und hinterher bitter. Es schmilzt ziemlich scharf bei 136—137° (korr. 137—138°). In Wasser ist es sehr leicht löslich. Von absolutem Alkohol werden die Krystalle ziemlich schwer gelöst; noch schwerer löst es sich in Essigäther, Äther, Benzol. Es reduziert die Fehlingsche Lösung nicht und wird durch heiße Mineralsäuren rasch hydrolysiert.

Spaltung durch Emulsin. Eine Lösung von 0.22 g Glykolglucosid in 4 ccm Wasser wurde mit 0.1 g käuflichem Emulsin (E. Merk, Darmstadt) und einigen Tropfen Toluol 23 Stunden bei 37° aufbewahrt. Nachdem dann die Proteine durch Aufkochen mit Natriumacetat größtenteils entfernt waren, ergab die Titration des Trauben-

zuckers mit Fehlingscher Lösung, daß etwa 90 % des Glucosids gespalten waren.

Darstellung der Aceto-bromlactose.

Durch Einwirkung von Acetylbromid auf trocknen Milchzucker hat R. Ditmar eine Aceto-bromlactose (Heptacetyl-brommilchzucker) vom Schmp. 138°[1]) erhalten. Da uns die Darstellung nach Ditmars Vorschrift manchmal gelungen, aber auch aus unbekannten Ursachen öfters mißglückt ist, so haben wir ein bequemeres Verfahren gesucht und in der Wirkung einer eisessigsauren Lösung von Bromwasserstoff auf Octacetyl-milchzucker gefunden. Es erinnert einerseits an die Darstellung der Heptacetyl-chlorlactose aus Octacetyl-lactose und flüssigem Chlorwasserstoff[2]), andererseits an die Bereitung der Acetochlorlactose aus Milchzucker, Essigsäureanhydrid und gasförmiger Salzsäure[3]), ist aber viel bequemer als diese beiden Methoden.

40 g Octacetyl-lactose vom Schmp. 85—90°, dargestellt nach M. Schmoeger[4]) und zweimal aus heißem Alkohol umkrystallisiert, werden durch gelindes Erwärmen in 50 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur 100 ccm gesättigte Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung (käuflich bei Kahlbaum) zugefügt. Beim Abkühlen der ersten Lösung in Essigsäureanhydrid tritt manchmal Krystallisation ein; wenn dies der Fall ist, befördert man die Auflösung der Masse in dem Eisessig-Bromwasserstoff durch Zerkleinerung und Schütteln. Für den weiteren Verlauf der Reaktion ist es gleichgültig, ob Krystallisation eingetreten war oder nicht. Die Gesamtlösung bleibt im leicht verschlossenen Gefäß 1¾ Stunden bei 15—20° stehen und wird dann unter Rühren in dünnem Strahl in 2 l Eiswasser eingegossen. Dabei entsteht ein feinflockiger, farbloser Niederschlag. Da er sich schwer absaugen läßt, so löst man ihn durch Schütteln mit 100 ccm Chloroform, wäscht die abgehobene Chloroformlösung zweimal mit Wasser, klärt durch kurzes Schütteln mit Chlorcalcium und versetzt die filtrierte Lösung mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung. In einigen Stunden scheidet sich dann die Acetobromlactose als hübsche Krystalle ab. Ist man einmal im Besitz derselben, so kann man die Krystallisation durch Impfen sehr beschleunigen und durch Zusatz von viel Petroläther fast die ganze

---

[1]) Monatsh. f. Chem. **23**, 865 [1902].

[2]) E. Fischer und E. F. Armstrong, diese Berichte **35**, 833 [1902].

[3]) H. Skraup und R. Kremann, Monatsh. f. Chem. **22**, 384 und A. Bodart, Monatsh. f. Chem. **23**, 1 [1902].

[4]) Diese Berichte **25**, 1452 [1892].

in Chloroform gelöste Menge krystallinisch niederschlagen. Die Krystalle werden abgesaugt, dann zuerst mit der Handpresse und schließlich durch die hydraulische Presse von der Mutterlauge befreit. Die Ausbeute betrug bei zahlreichen Versuchen 33—35 g oder 80—85 % der Theorie. Bei Darstellung größerer Mengen wurde die erste Operation stets nur mit 40 g ausgeführt, aber später der chloroformische Auszug von mehreren Portionen zusammengegeben. Dieses Präparat riecht noch schwach nach Essigsäure, ist aber im Exsiccator über Phosphorpentoxyd durchaus haltbar und kann für die meisten Verwandlungen, z. B. auch für die Zersetzung mit Silbercarbonat, direkt benutzt werden. Ganz rein erhält man es durch rasches Umlösen aus der zehnfachen Menge warmem Alkohol, wobei $^4/_5$ der gelösten Menge wieder auskrystallisieren und der Schmelzpunkt auf 141—142° (korr. 143—144°) steigt. Für die Analyse war dies Präparat im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1955 g Sbst.: 0.3212 g CO_2, 0.0912 g H_2O. — 0.2010 g Sbst.: 0.0524 g AgBr. — 0.1663 g Sbst.: 0.0435 g AgBr.

$C_{26}H_{35}O_{17}Br$ (699.20). Ber. C 44.62, H 5.05, Br 11.43.
Gef. » 44.81, » 5.22, » 11.09, 11.13.

0.4552 g Sbst. gelöst in Acetylentetrachlorid. Gesamtgewicht der Lösung 4.8965 g. Spez. Gew. 1.561. Drehung bei 24° im 1-dm-Rohr 15.26° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{24} = +105.16^0.$$

0.4560 g Sbst. gelöst in Acetylentetrachlorid. Gesamtgewicht der Lösung 4.9330 g. Spez. Gew. 1.563. Drehung bei 22° im 1-dm-Rohr 15.29° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{22} = +105.83^0.$$

0.2936 g Sbst. gelöst in Chloroform. Gesamtgewicht der Lösung 7.5851 g. Spez. Gew. 1.463. Drehung bei 22° im 1-dm-Rohr 5.94° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{22} = +104.9^0.$$

Das nach der Vorschrift von Ditmar von uns erhaltene Präparat krystallisierte schwerer und schmolz auch nicht scharf; Ditmar selbst gibt an, daß sein Produkt bei 126° sinterte und bei 138° geschmolzen war. Auch die Drehung fanden wir ein wenig höher.

0.5171 g Sbst. in Chloroform gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 17.6526 g. Spez. Gew. 1.478. Drehung bei 20° im 2-dm-Rohr 9.5° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +109.71^0.$$

Ditmar gibt $[\alpha]_D^{14} = 108.17^0$ an. (Allerdings muß bei den von ihm angeführten Originalbeobachtungszahlen ein Versehen stattgefunden haben, denn daraus berechnet sich der Wert + 65.25°.)

Als wir aber das Präparat aus Alkohol umkrystallisierten, stieg der Schmelzpunkt auf 141—142° und die Drehung ging herab.

0.2647 g Sbst. Gesamtgewicht der Chloroformlösung 7.3985 g. d = 1.469. Drehung im 1-dm-Rohr 5.52° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{22} + 105.0°$.

Daraus geht hervor, daß nach Ditmars und nach unserer Methode die gleiche Acetobromlactose erhalten wird.

Einwirkung von trocknem Silbercarbonat auf Aceto-bromlactose.

Für den Versuch dient am besten ganz reine, bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd zwei Stunden lang getrocknete Acetobromlactose und frisch gefälltes Silbercarbonat, das mit Alkohol, Äther und Petroläther gewaschen und noch mehrere Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet ist. Auch das Chloroform war über Phosphorpentoxyd destilliert. 25 g Acetobromlactose wurden in 60 ccm Chloroform gelöst und mit 12 g Silbercarbonat geschüttelt, wobei sehr bald lebhafte Kohlensäure-Entwicklung eintrat. Nach etwa 2 Stunden war in der Regel das Brom völlig abgespalten. Jetzt wurde mit 200 ccm Chloroform verdünnt, filtriert, der Rückstand mehrmals mit Chloroform ausgekocht und die vereinigten Chloroformlösungen unter geringem Druck schließlich bei 60—70° verdampft. Hierbei wird der anfangs sirupöse Rückstand trocken und schaumig. Man löst ihn in 50 ccm warmem Alkohol, kühlt auf 0° und gießt, nachdem ein zäher Niederschlag entstanden ist, die Mutterlauge ab. Der Rückstand wird wieder in 50 ccm Alkohol gelöst, abermals abgekühlt und diese Operation noch 5—7-mal wiederholt, bis das Produkt pulverig wird und nicht mehr an der Luft zerfließt. Gleichzeitig nimmt die Löslichkeit in Alkohol so stark ab, daß man zum Schluß 100—150 ccm Alkohol zur Lösung nötig hat. Die Ausbeute schwankte zwischen 3 g und 5.5 g. Der größte Teil der Acetobromlactose wird also in leicht lösliche Produkte verwandelt. Das farblose, körnige, aber nicht deutlich krystallinische, an der Luft beständige Pulver ist aschenfrei. Es verliert beim Trocknen unter 15 mm Druck bei 100° über Phosphorpentoxyd nur etwa 2% an Gewicht und nimmt beim Stehen an der Luft ebensoviel wieder zu. Die Analysen verschiedener Präparate stimmen ziemlich gut zu der Formel eines Tetradekaacetyl-tetrasaccharids $C_{24}H_{28}O_{21}(C_2H_3O)_{14}$, beweisen aber sehr wenig, da die Zahlen für Octacetyl-milchzucker fast genau die gleichen sind und selbst bei Heptacetyl-milchzucker nur 0.7% weniger Kohlenstoff betragen.

0.4010 g Sbst.: 0.7299 g CO_2, 0.2 g H_2O. — 0.3835 g Sbst.: 0.7029 g CO_2, 0.1946 g H_2O.

$C_{52}H_{70}O_{35}$ (1254.56). Ber. C 49.74, H 5 62.
Gef. » 49.64, 49.99, » 5.58, 5.68.

Das Präparat reduziert beim Kochen Fehlingsche Lösung verhältnismäßig schwach, weil es sich in Wasser sehr schwer löst. Um das wirkliche Reduktionsvermögen zu ermitteln, muß man deshalb erst mit alkoholischem Kali verseifen. Wir verfuhren dabei folgendermaßen:

0.13 g werden in 5 ccm heißem Alkohol gelöst, die lauwarme Flüssigkeit mit 0.5 ccm wäßriger Kalilauge von 33% versetzt, wobei ein Niederschlag von Kaliumverbindungen entsteht, und dann sofort mit Wasser auf 15 ccm verdünnt, wobei wieder klare Lösung eintritt. 2.7 ccm dieser Lösung reduzierten bei 7 Minuten langem Kochen 0.7—0.8 ccm Fehlingsche Lösung, das entspricht 35—40% der Reduktionskraft einer Heptacetyllactose.

Da wir die Beobachtung gemacht haben, daß ein amorphes, aus Acetobromlactose durch Aceton und Silbercarbonat entstehendes Produkt, das wohl zum größten Teil aus Heptacetyllactose besteht, sich in verdünnten kalten Alkalien rasch löst, und daß auch Octacetyllactose beim Schütteln mit Alkali allmählich in Lösung geht, so haben wir für die weitere Reinigung obigen Produktes folgendes Verfahren angewandt:

5 g wurden sehr fein zerrieben, dann gesiebt und behufs möglichst feiner Verteilung mit 50 ccm Wasser und Glasperlen eine Stunde auf der Maschine geschüttelt. Nach Zusatz von 10 ccm *n*-Kalilauge wurde das Schütteln noch 20 Minuten fortgesetzt, jetzt filtriert, der Rückstand wieder mit Wasser verrieben, abermals abgesaugt und sorgfältig mit Wasser gewaschen. Die zurückgewonnenen 4 g zeigten jetzt nach der Verseifung mit alkoholischem Kali ein etwas schwächeres Reduktionsvermögen: 27—29% des für Heptacetyllactose berechneten. Leider war weitere Behandlung mit Alkali nicht imstande, das Reduktionsvermögen noch zu vermindern, sondern es trat allmählich Lösung des gesamten Produktes ein. Wir haben den gereinigten Acetylkörper, der aschenfrei war, für die Analyse bei 100° unter 15 mm Druck getrocknet.

0.1544 g Sbst.: 0.2805 g CO_2, 0.0774 g H_2O.
$C_{52}H_{70}O_{35}$ (1254.56). Ber. C 49.74, H 5.62.
Gef. » 49.55, » 5.61.

0.2188 g Sbst. Gesamtgewicht der Chloroformlösung 3.2773 g. Drehung bei 21° +2.02°. Spez. Gew. 1.462.

$$[\alpha]_D^{21} = +20.69^0.$$

0.3964 g Sbst. Gesamtgewicht der Benzollösung 9.1351 g.
$\Delta = 0.095^0$. Mol.-Gew. = 2387.

Das Produkt war sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, warmem Essigäther, Benzol und Pyridin, dagegen sehr schwer löslich in Äther. Beim Kochen mit Wasser schmolz es, ohne sich merklich zu lösen. Der Molekulargewichtsbestimmung legen wir keine große Be-

deutung bei, da die Methode bei diesen hochmolekularen Substanzen keine zuverlässigen Werte mehr gibt. Jedenfalls aber zeigt sie, daß das Präparat viel höher molekulare Stoffe als Octacetylmilchzucker enthielt. Wir bemerken noch, daß nach dem Hydrolysieren des Körpers mit verdünnter Salzsäure das Reduktionsvermögen auf das Dreifache stieg; auch das spricht für die Anwesenheit hochmolekularer acetylierter Kohlenhydrate.

Für die Verseifung zum Zucker wurden 5 g Acetylkörper in 50 ccm Aceton gelöst und mit einer kalten Lösung von 20 g reinem Barythydrat in 400 ccm Wasser vermischt. Der anfangs entstandene Niederschlag ging beim 6-stündigen Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur fast völlig in Lösung. Jetzt wurde filtriert, die klare Flüssigkeit 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, dann der Baryt durch einen geringen Überschuß von Schwefelsäure gefällt und aus dem Filtrat die Schwefelsäure genau mit Barytwasser entfernt. Als die filtrierte Lösung jetzt unter geringem Druck bei etwa 40° verdampft wurde, blieb ein schaumiger Rückstand, der zweimal mit trocknem Methylalkohol unter vermindertem Druck verdampft wurde, um das Wasser möglichst zu entfernen. Zum Schluß wurde in Methylalkohol gelöst, filtriert, verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das weiße, lockere Pulver hatte nur schwachen Geschmack und zerfloß an feuchter Luft zu einem Sirup. Die Menge betrug 1.4 g. Die Reduktionskraft war etwa 25 % derjenigen des Milchzuckers. Für die Ausführung der Osazonprobe wurden 0.4 g mit 0.4 g salzsaurem Phenylhydrazin, 0.6 g wasserhaltigem Natriumacetat und 4 ccm Wasser eine Stunde im Wasserbad erhitzt. Das nach dem Erkalten ausgefallene Osazon wog 0.076 g und besaß die Eigenschaften des Phenyllactosazons. Seine Menge ist viel geringer als diejenige, welche aus reinem Milchzucker entsteht.

Nach allen diesen Beobachtungen halten wir, wie schon erwähnt, das Präparat für ein Gemisch von einem hochmolekularen, nicht reduzierenden Kohlenhydrat mit etwa 25 % Milchzucker oder einem Körper, der leicht in Milchzucker übergeht.

Nachtrag.

Anhangsweise erwähne ich, daß das oben für die Bereitung der Acetobromlactose empfohlene Verfahren auch zur Darstellung mancher Acetobromhexosen, z. B. der β-Acetobromglucose oder der sonst schwer zugänglichen Acetobromgalaktose[1]), geeignet ist. Ich habe es ferner

[1]) E. Fischer und E. F. Armstrong, diese Berichte 35, 833 [1902].

benutzt, um die noch unbekannten Jodverbindungen zu gewinnen, will aber hier nur die Darstellung der β-Aceto-jodglucose beschreiben. Sie entsteht sowohl aus der α-, wie aus der β-Pentacetylglucose durch Behandlung mit Eisessig-Jodwasserstoff. In einem dieser beiden Fälle muß also eine Umlagerung stattfinden; ob diese schon bei der Substitution des Acetyls durch Halogen nach Art der Waldenschen Umkehrung eintritt oder erst nachträglich durch Wirkung des Lösungsmittels bezw. der Jodwasserstoffsäure, ist noch nicht entschieden. Da aus der Jodverbindung durch Methylalkohol und Silbercarbonat das Tetracetyl-β-methylglucosid entsteht, so will ich sie ebenfalls als β-Verbindung bezeichnen. Allerdings erscheint dieser Schluß nicht mehr ganz so sicher, seitdem man durch die Untersuchungen über die Waldensche Umkehrung weiß, wie leicht bei der Substitution ein Wechsel der Konfiguration stattfindet.

Die verwendete Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig war folgendermaßen dargestellt: Aus 370 g Jod und 27 g rotem Phosphor wurde durch Zutropfen von möglichst wenig Wasser Jodwasserstoff entwickelt, das Gas erst durch ein Rohr mit rotem Phosphor geführt und durch etwa 50 ccm Eisessig gewaschen, dann in 700 ccm gekühlten Eisessig geleitet, dessen Gewicht dabei um 250 g zunahm.

4 g β-Pentacetylglucose werden in 5 ccm warmem Eisessig gelöst und nach dem Abkühlen mit 20 ccm Eisessig-Jodwasserstoff vermischt. Nachdem die Mischung eine Stunde bei Zimmertemperatur leicht verschlossen gestanden hat, gießt man in 160 ccm Eiswasser, wobei ein Niederschlag entsteht. Dieser wird zuerst mit 75 ccm und dann nochmals mit 45 ccm Äther ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge durch kurzes Schütteln mit Chlorcalcium rasch getrocknet und mit 150 ccm Petroläther versetzt. Beim Abkühlen und Reiben krystallisiert die Acetojodglucose ziemlich rasch. Ausbeute etwa 2.6 g, die in etwa 40 ccm heißem Ligroin gelöst werden. Das Filtrat scheidet beim guten Abkühlen ungefähr 2 g rein weiße Krystalle ab. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Rohprodukts ist dessen rasche Verarbeitung zu empfehlen. Bei Anwendung von α-Pentacetylglucose unter genau den gleichen Bedingungen wurde dasselbe Produkt erhalten. Auch der Ausschluß des Lichtes blieb ohne Einfluß. Für die Analyse war im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.2956 g Sbst.: 0.3961 g CO_2, 0.1044 g H_2O. — 0.2741 g Sbst.: 0.1396 g AgJ.

$C_{14}H_{19}O_9J$ (458.07). Ber. C 36.68, H 4.18, J 27.71.
Gef. » 36.55, » 3.95, » 27.53.

Die β-Acetojodglucose bildet schöne, lange, meist zu dichten Aggregaten vereinigte, farblose Nadeln. Sie schmilzt bei 109—110°

(korr. 110—111°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie ist in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig sehr leicht löslich; das reine Präparat hält sich im Exsiccator über Phosphorpentoxyd wochenlang.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Acetylentetrachlorid.

0.2930 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 3.1852 g. Spez. Gew. 1.578. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° +33.66°. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +231.9^\circ.$$

Zwei andere Präparate gaben unter ähnlichen Bedingungen die Werte 231.8 und 229.9; fünf weitere Präparate, hergestellt aus α-Pentacetylglucose, gaben die Werte +232.2, +231.6, +228.5, +231.0, +230.8, wobei die Temperatur zwischen 16° und 27° schwankte.

Die Überführung der Jodverbindung in Tetracetyl-β-methylglucosid geschah in der gewöhnlichen Weise durch Schütteln mit Methylalkohol und Silbercarbonat. Das erhaltene Produkt zeigte in Benzollösung die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{27} = -21.59^\circ$, während Königs und Knorr[1]) für ihr reines Präparat $[\alpha]_D^{15} = -23.1^\circ$ fanden.

Schließlich sage ich Hrn. Dr. Wilhelm Gluud für die bei obigen Versuchen geleistete wertvolle Hilfe meinen besten Dank.

E. Fischer.

---

403. Emil Fischer und Géza Zemplén: Einige Derivate der Cellobiose.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. August 1910.)

In der vorhergehenden Mitteilung von E. und H. Fischer ist ein Versuch beschrieben, aus dem Milchzucker mit dem Umweg über die Acetobromlactose ein Tetrasaccharid zu gewinnen. Wir haben die gleiche Methode auf die Cellobiose bezw. ihre Acetobromverbindung angewandt und ein ganz ähnliches Resultat erhalten. Der Bromkörper wird in Chloroformlösung durch Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch zersetzt unter Bildung von Bromsilber. In der Chloroformlösung sind dann verschiedene Acetylprodukte vorhanden, aus denen sich durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol ein farbloses, körniges, aber nicht deutlich krystallisiertes Präparat isolieren läßt, das dem Produkt aus Milchzucker sehr ähnlich ist. Bei der Verseifung mit Baryt liefert es einen Zucker, der ungefähr 30% des Reduktionsvermögens der Cellobiose zeigt und

[1]) Diese Berichte 34, 969 [1901].

auch mit Phenylhydrazin etwas Cellobiosazon liefert. Wir halten es auch hier für wahrscheinlich, daß ein Gemisch von Cellobiose mit einem nicht reduzierenden Tetrasaccharid vorliegt.

Für diese Versuche war die Bereitung der bis jetzt unbekannten Aceto-bromcellobiose nötig, weil die von Skraup und König[1]) dargestellte Chlorverbindung von Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur zu langsam angegriffen wird. Wir haben die Bromverbindung aus der Octacetyl-cellobiose durch eine Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig leicht erhalten, und nach dem gleichen Verfahren läßt sich auch die Aceto-jodcellobiose bequem darstellen. Beide Halogenverbindungen werden mit Silbercarbonat in wasserhaltigen Lösungsmitteln, z. B. in Acetonlösung, recht glatt in ein schön krystallisierendes Produkt verwandelt, das wir als Heptacetyl-cellobiose ansehen, und das nach Bildungsweise und Eigenschaften der Tetraacetyl-glucose[2]) entspricht.

Aceto-bromcellobiose. $C_{12}H_{14}O_{10}(C_2H_3O)_7Br$.

50 g fein gepulverte Octacetyl-cellobiose vom Schmp. 228° werden mit 250 ccm Eisessig, der mit Bromwasserstoff bei 0° gesättigt ist, bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis nach etwa 15—20 Minuten Lösung eingetreten ist. Man läßt dann noch 1½ Stunden bei Zimmertemperatur stehen und gießt nun die schwach gelbe Flüssigkeit in etwa 1½ l Eiswasser, wobei ein starker Niederschlag entsteht. Da dieser schlecht zu filtrieren ist, so ist es bequemer, dem Gemisch sofort 100 ccm Chloroform zuzufügen und durch Umschütteln den Niederschlag zu lösen. Die Chloroformlösung wird abgehoben, mit Wasser durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt. Bald beginnt die Krystallisation der Acetobromcellobiose, und durch weiteren Zusatz von Petroläther gelingt es, die Hauptmenge abzuscheiden. Die abgesaugte und gepreßte Masse wird in 250—300 ccm Essigäther warm gelöst. Fügt man dann das gleiche Volumen Petroläther zu, so scheiden sich bald dünne, biegsame Nadeln aus. Die Ausbeute an diesem reinen Produkt betrug 32 g oder 62% der Theorie. Die Mutterlauge gibt noch einige Gramm weniger reinen Materials.

Für die Analyse war im Vakuumexsiccator über Natronkalk getrocknet.

0.1981 g Sbst.: 0.3268 g CO_2, 0.0948 g H_2O. — 0.1777 g Sbst.: 0.2900 g CO_2, 0.0811 g H_2O. — 0.1981 g Sbst.: 0.0516 g AgBr.

$C_{26}H_{35}O_{17}Br$ (699.20).	Ber. C 44.62,	H 5.05,	Br 11.43.
	Gef. » 44.99, 44.51,	» 5.36, 5.11,	» 11.09.

[1]) Monatsh. f. Chem. **22**, 1011 [1901].

[2]) E. Fischer und K. Delbrück, diese Berichte **42**, 2778 [1909].

Für die optischen Bestimmungen diente eine Lösung in Chloroform von 3 Präparaten verschiedener Darstellung.

0.3984 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 3.6681 g. Spez. Gew. 1.455. Drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 15.06° (± 0.03°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +95.30^0 \ (\pm 0.2^0) \text{ in Chloroform.}$$

0.2363 g Sbst. Gesamtgewicht 2.6582 g. Spez. Gew. 1.46. Drehung im 1-dm-Rohr 12.53° (± 0.02°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +96.54^0 \ (\pm 0.15^0).$$

0.4599 g Sbst. Gesamtgewicht 6.3877 g. Spez. Gew. 1.465. Drehung im 1-dm-Rohr 10.16° (± 0.02°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +96.32^0 \ (\pm 0.2^0).$$

Differenzen, wie sie diese Bestimmungen zeigen, sind bei den Acetohalogenderivaten der Zucker nicht selten.

Die Acetobromcellobiose färbt sich im Capillarrohr gegen 180° gelb und schmilzt nicht konstant einige Grade höher unter Braunfärbung und starker Zersetzung.

Sie ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, warmem Essigäther, heißem Alkohol, weniger in Äther, schwer in Petroläther.

Aceto-jodcellobiose, $C_{12}H_{14}O_{10}(C_2H_3O)_7J$.

15 g gepulverte Octacetyl-cellobiose vom Schmp. 228° werden in 80 ccm Eisessig, der mit Jodwasserstoff unter Eiskühlung gesättigt ist, durch andauerndes Schütteln gelöst, dann die Flüssigkeit 1½ Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt und nun in 500 ccm Eiswasser eingegossen. Der hierbei entstehende lockere Niederschlag läßt sich mit einiger Geduld absaugen. Er wird nochmals mit Wasser verrieben, wieder abgesaugt und schließlich scharf gepreßt. Man löst dann in 80 ccm warmem Essigäther oder kaltem Aceton, versetzt bis zur Trübung mit Petroläther und kühlt stark ab. Die Acetojodverbindung scheidet sich in langen, feinen, seidenglänzenden Nadeln ab. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug durchschnittlich 8.5 g oder 51.5 % der Theorie. Für die Analyse war im Vakuumexsiccator über Natronkalk getrocknet.

0.1688 g Sbst.: 0.2595 g CO_2, 0.0698 g H_2O. — 0.2122 g Sbst.: 0.0652 g AgJ (Carius).

$C_{26}H_{35}O_{17}J$ (746.2). Ber. C 41.81, H 4.73, J 17.01.
Gef. » 41.93, » 4.63, » 16.61.

Drehungsvermögen in Chloroformlösung:

0.1538 g Sbst. Gesamtgewicht 3.5717 g. Spez. Gew. 1.47. Drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 7.94° (± 0.02°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +125.43^0 \ (\pm 0.3^0).$$

0.2370 g Sbst. Gesamtgewicht 2.9086 g. Spez. Gew. 1.46. Drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 14.94° (± 0.02°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +125.6^0 \ (\pm 0.2^0).$$

Drehungsvermögen in Acetylentetrachlorid:

0.1272 g Sbst. Gesamtgewicht 3.2628 g. Spez. Gew. 1.59. Drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 7.56° (± 0.02°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +122.0^0 \ (\pm 0.3^0).$$

Ein zweites Präparat gab folgende Werte:

0.2206 g Sbst. Gesamtgewicht 4.2680 g. Spez. Gew. 1.58. Drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° + 10.06° (± 0.03). Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +123.2^0 \ (\pm 0.4^0).$$

Die Verbindung schmilzt im Capillarrohr unter Zersetzung und Braunfärbung ungefähr zwischen 160° und 170°. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, warmem Essigäther, heißem Alkohol, wenig in Äther, schwer in Petroläther. Die farblosen Krystalle färben sich beim längeren Aufbewahren leicht gelblich.

Aus der isomeren Octaacetyl-cellobiose vom Schmp. 198° haben wir genau auf die gleiche Art eine Jodverbindung erhalten, die in Bezug auf Zusammensetzung, Schmelzung, Krystallform, Löslichkeit und Drehungsvermögen keinen merkbaren Unterschied von dem ersten Jodkörper zeigte.

0.1683 g Sbst.: 0.2591 g CO_2, 0.0702 g H_2O.

$C_{26}H_{35}O_{17}J$ (746.2). Ber. C 41.81, H 4.73.
Gef. » 41.99, » 4.67.

0.0429 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in Acetylentetrachlorid 0.7682 g. Spez. Gew. 1.588. Drehte Natriumlicht bei 20° im 5-cm-Rohr 5.45° (± 0.02°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +122.9^0 \ (\pm 0.45^0).$$

Wir glauben deshalb, daß das Präparat mit der obigen Acetojodcellobiose identisch ist.

Heptacetyl-cellobiose, $C_{12}H_{15}O_{11}(C_2H_3O)_7$.

Sie entsteht aus den Acetohalogencellobiosen beim Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat oder beim Schütteln mit Silbercarbonat in feuchten Lösungsmitteln. Am bequemsten wird sie dargestellt aus der Brom- oder Jodverbindung durch Schütteln der Acetonlösung mit Silbercarbonat. Wir wollen den Versuch ausführlich nur für die Jodverbindung schildern. 10 g Acetojodcellobiose werden in 80 ccm käuflichem Aceton gelöst und mit 4 g Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Bald setzt eine starke Entwicklung von Kohlensäure ein, so daß das Gefäß öfter geöffnet werden muß. Nach

10—15 Minuten ist die Hauptreaktion vorüber, und man kann nun auf der Maschine schütteln, bis nach etwa $1^1/_4$ Stunden die Abspaltung des Jods beendet ist. Die filtrierte Lösung hinterläßt beim Eindampfen einen farblosen krystallinischen Rückstand, der in 300 ccm kochendem Wasser gelöst wird. Beim Erkalten krystallisiert die Heptacetylcellobiose in feinen biegsamen Nadeln. — Die erste Krystallisation betrug schon 6.5 g oder 76 % der Theorie. Die unter vermindertem Druck eingeengte Mutterlauge gab ein zweites, aber weniger reines Produkt.

Für die Analyse war bei 100° über Phosphorpentoxyd unter 14 mm getrocknet.

0.1644 g Sbst.: 0.2947 g CO_2, 0.0871 g H_2O.

Berechnet für Heptacetylcellobiose:

$C_{26}H_{36}O_{18}$ (636.29). Ber. C 49.03, H 5.70.
Gef. » 48.89, » 5.93.

Für die optischen Bestimmungen dienten Lösungen in Methylalkohol, Chloroform und Acetylentetrachlorid. In der methylalkoholischen Lösung konnte eine deutliche Veränderung der Rotation beobachtet werden.

0.2578 g in Methylalkohol gelöst. Gesamtgewicht 2.7442 g Spez. Gewicht 0.819. Drehte Natriumlicht in 1-dm-Rohr bei 20°.

20 Minuten nach dem Auflösen	1.45°	nach	rechts	$[\alpha]_D^{20} = +18.85°$.
Nach 3 Stunden	1.68°	»	»	$= +21.83°$.
» 6 »	1.72°	»	»	$= +22.36°$.
» 20 »	1.96°	»	»	$= +25.48°$.
» 26 »	1.96°	»	»	$= +25.48°$.

Drehungsvermögen in Chloroform:

0.3075 g Sbst. Gesamtgewicht 4.3597 g. Spez. Gew. 1.45. Drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 2.04° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +19.95°.$$

Zwei andere Präparate verschiedener Darstellung gaben die Werte + 19.98° und + 19.81°.

Drehungsvermögen in Acetylentetrachlorid:

0.1565 g Sbst. in Acetylentetrachlorid. Gesamtgewicht 5.6307 g. Spez. Gew. 1.58. Drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 0.86° (± 0.02°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +19.58° \ (\pm 0.45°).$$

Die Heptacetyl-cellobiose sintert im Capillarrohr gegen 190°, und schmilzt nicht ganz scharf zwischen 195° und 197°. Leicht löslich in Aceton, Essigäther, Chloroform, kaltem Methylalkohol, heißem Alkohol und heißem Benzol, erheblich schwerer in Äther, und fast unlöslich in Petroläther. Von heißem Wasser braucht sie etwa 50 Teile. Bemerkenswert ist ihre leichte Löslichkeit in kalter, stark verdünnter

Natronlauge. Sie gleicht darin der Tetraacetylglucose; beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt sie nicht mehr aus. Es scheint also, daß sie durch das Alkali rasch verändert wird.

Einwirkung von trocknem Silbercarbonat auf Aceto-bromcellobiose.

20 g reine Acetobromcellobiose wurden unter sorgfältiger Vermeidung von Wasser in 45 ccm trocknem Chloroform gelöst und mit 12 g Silbercarbonat, das bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet war, geschüttelt. Als nach etwa 20 Minuten die anfangs starke Entwicklung von Kohlensäure nachließ, wurde das Schütteln auf der Maschine bis zur völligen Abspaltung des Broms fortgesetzt. Diese Operation nahm manchmal nur 1—1½ Stunden, zuweilen aber mehrere Stunden in Anspruch. Nachdem das Reaktionsgemisch mit der doppelten Menge Chloroform verdünnt war, wurde filtriert, der Rückstand noch mit Chloroform ausgekocht und die vereinigten Chloroformlösungen unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der farblose, amorphe Rückstand löste sich leicht in 40 ccm heißem Alkohol, und beim Abkühlen auf 0° schied sich eine zähe Masse ab. Sie wurde nach Abgießen der Mutterlauge in 45 ccm heißem Alkohol gelöst und der in der Kälte entstandene Niederschlag auf die gleiche Art mit 50 ccm Alkohol aufgenommen. Der nun beim Erkalten entstehende Niederschlag wurde schon fest und ließ sich unter Alkohol verreiben. Nachdem die abgesaugte Masse jetzt noch dreimal auf die gleiche Art aus je 60 ccm Alkohol umgelöst war, betrug ihre Menge noch 7 g, und das Produkt war ein farbloses, körniges, an der Luft ganz beständiges Pulver, das für die Analyse bei 80° unter 15 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Die Analysen verschiedener Präparate passen gut auf das Tetradekaacetylderivat eines Tetrasaccharids: $C_{24}H_{28}O_{21}(C_2H_3O)_{14}$.

0.1716 g Sbst.: 0.3118 g CO_2, 0.0862 g H_2O. — 0.1717 g Sbst.: 0.3126 g CO_2, 0.0859 g H_2O.

$C_{52}H_{70}O_{35}$ (1254.56). Ber. C 49.74, H 5.62,
Gef. » 49.56, 49.65, » 5.62, 5.60.

Bei den geringen Differenzen, die für Kohlenstoff und Wasserstoff für verschiedene Acetylderivate von Di- und Tetrasacchariden bestehen, kann man selbstverständlich aus der Analyse keinen sicheren Schluß auf die Zusammensetzung solcher Stoffe ziehen, und im vorliegenden Falle haben wir uns davon überzeugt, daß das Präparat trotz seiner hübschen Eigenschaften ein Gemisch ist. Daß es aber der Hauptmenge nach aus hochmolekularen Körpern besteht, zeigt

die Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen verschiedener Präparate in Benzol.

0.3756 g Sbst.: 7.5238 g Benzol, $\Delta = 0.07^0$. — 0.4912 g Sbst.: 8.5440 g Benzol, $\Delta = 0.10^0$.

Daraus würde sich ein Molekulargewicht von 3566 bezw. 2875 berechnen. Wir sind aber weit davon entfernt, diesen Zahlen einen besonderen Wert beizulegen, weil bei solchen komplizierten Gemischen erfahrungsgemäß die Molekulargewichtsbestimmungen zu unsicher werden.

Optisch wurden untersucht die Lösungen in Benzol und Chloroform.

0.1485 g Sbst. in Benzol. Gesamtgewicht 1.7500 g. Spez. Gewicht 0.9012. Drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 0.74° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +9.40^0 \text{ (in Benzol).}$$

0.1817 g Sbst. in Chloroform. Gesamtgewicht 2.7010 g. Spez. Gewicht 1.46. Drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 1.13° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +11.51^0 \text{ (in Chloroform).}$$

Das Präparat war leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und in heißem Alkohol, schwer in Äther und sehr schwer in heißem Wasser.

Nach der Verseifung mit kalter alkoholischer Kalilauge, die rasch vor sich geht, haben wir durch Fehlingsche Lösung das Reduktionsvermögen bestimmt, und mit demjenigen der Octaacetyl-cellobiose bezw. Cellobiose unter denselben Bedingungen verglichen. Bei drei verschiedenen Präparaten betrug es 32—36 % der Octaacetyl-cellobiose. Wir vermuten deshalb, daß ungefähr die entsprechende Menge einer Acetylverbindung der Cellobiose in dem Präparat als Verunreinigung enthalten ist, während die Hauptquantität aus dem Derivat eines höher molekularen Kohlenhydrats besteht.

Zur Umwandlung in Zucker haben wir 5 g Acetylkörper in 50 ccm Aceton gelöst, mit 500 ccm kalt gesättigtem Barytwasser vermischt, wobei ein Niederschlag entsteht, und auf der Maschine geschüttelt. Nach etwa 3 Stunden war der Niederschlag zum allergrößten Teil wieder gelöst. Jetzt wurde filtriert und die Flüssigkeit zur Vollendung der Verseifung 12 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. Der farblose sirupöse Rückstand wurde bei mehrmaligem Verdampfen mit Alkohol pulverig. Er löste sich fast völlig in 30 ccm Methylalkohol, und die auf die Hälfte eingeengte Flüssigkeit gab mit Äther einen flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen im Exsiccator ein weißes, hygroskopisches Pulver bildete. Das Präparat enthielt wenig Asche,

zeigte ganz schwach saure Reaktion, war spielend leicht in Wasser und sehr schwer in absolutem Alkohol löslich. Ausbeute 1.2 g. Das Drehungsvermögen in Wasser war $[\alpha]_D^{20} = 18.7°$, das Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung betrug 27 % desjenigen der Cellobiose. Die Anwesenheit der Cellobiose wird sehr wahrscheinlich gemacht durch die Osazonprobe.

0.4 g in 4 ccm Wasser mit 0.4 g Phenylhydrazin-hydrochlorid und 0.6 g Natriumacetat 1 Stunde im Wasserbad erhitzt. Erhalten 0.068 g Osazon, das nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt und den Stickstoffgehalt des Phenylcellobiosazons zeigte. Wir haben dann auch genau unter denselben Bedingungen eine Osazonprobe mit reiner Cellobiose angestellt und konnten aus der erhaltenen Menge ebenfalls den Schluß ziehen, daß obiger Zucker ungefähr 30 % Cellobiose enthielt.

Den Hauptbestandteil des Rohzuckers haben wir leider weder rein isolieren, noch in ein krystallisierendes Derivat überführen können.

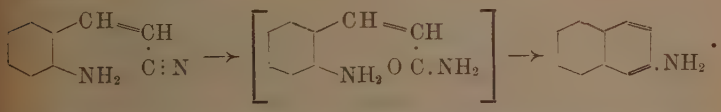
---

404. R. Pschorr und Gerh. Hoppe: Über das *o*-Amino-benzylcyanid und seine Umwandlung in *α*-Amino-indol und in Indol.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. August 1910.)

Wie Pschorr[1]) zeigte, geht das *o*-Amino-zimtsäurenitril durch Alkalien oder Säuren unter Ringschluß in *α*-Amino-chinolin über. Dieser Vorgang erklärt sich entweder durch Wanderung von Wasserstoff der Aminogruppe an den Nitril-Stickstoff oder durch intermediäre Verseifung des Nitrils zum Amid und darauffolgende Abspaltung von Wasser:



Es erschien uns nach verschiedenen Richtungen hin von Interesse, festzustellen, ob auch bei dem nächst niederen Homologen, dem *o*-Amino-benzylcyanid, die analoge Umwandlung zu einem Indolderivat eintritt.

---

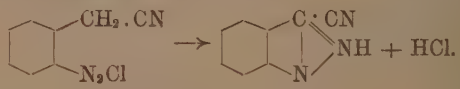
[1]) Diese Berichte **31**, 1289 [1898].

Das *o*-Amino-benzylcyanid konnte bisher nicht isoliert werden. Versuche zu seiner Darstellung wurden von Salkowski[1]) angestellt, sie führten aber aus den unten angegebenen Gründen nicht zum Ziele. Eine eingehendere Bearbeitung des Gegenstandes scheint durch die erschwerte Gewinnung des *o*-Nitro-benzylcyanids verhindert worden zu sein, da die bisher üblichen Methoden zu seiner Bereitung, Nitrierung von Benzylcyanid[2]) oder Umsetzung von *o*-Nitro-benzylchlorid mit Cyankalium[3]), nur geringe Ausbeuten liefern.

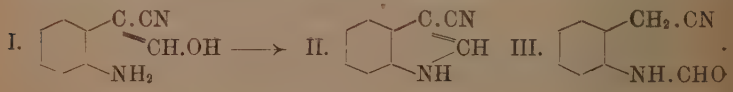
Diese Schwierigkeit konnten wir beseitigen, indem wir das *o*-Nitro-benzylcyanid aus der nach den Angaben von Reißert[4]) leicht zugänglichen *o*-Nitrophenyl-essigsäure über das Chlorid und Amid bereiteten.

Die Reduktion zum Amin nahmen wir ebenso wie Salkowski mittels Zinn und Salzsäure vor, vermieden jedoch jede unnötige Temperatursteigerung. Die Isolierung der Base gelingt am besten, wenn man das schon von Salkowski erwähnte Zinndoppelsalz in konzentrierter wäßriger Lösung unter Kühlung mit Natronlauge zerlegt. Man erhält dann sofort ein farbloses, krystallinisches Produkt. Versuchten wir, das Amin nach Übersättigen der reduzierten Lösung mit Natronlauge durch Ausäthern zu isolieren, so trat bisweilen, entsprechend den Angaben von Salkowski, die störende, starke Blaufärbung ein, die, wie wir feststellten, auf der Anwesenheit bereits gebildeten α-Aminoindols beruht und die Gewinnung reinen *o*-Amino-benzylcyanids erheblich erschwert.

Das *o*-Amino-benzylcyanid ist zufolge der *ortho*-Stellung des »sauren« Methylens zur Aminogruppe zu leicht eintretenden, innerhalb des Moleküls verlaufenden Kondensationen befähigt. So führt die Einwirkung von salpetriger Säure zum Nitril der Indazolcarbonsäure, indem das intermediär entstandene Diazoniumsalz sofort Salzsäure abspaltet:



Führt man in das Methylen den Formylrest ein (I), so erfolgt ebenfalls sofort ein Ringschluß, indem unter Abspaltung von Wasser β-Indol-carbonsäurenitril (II) sich bildet:

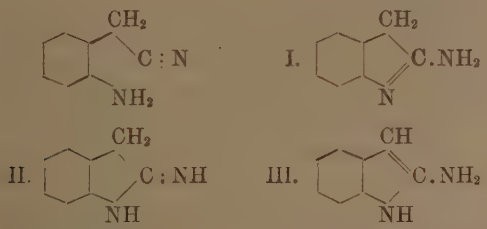


[1]) Diese Berichte **17**, 508 [1884]. [2]) Diese Berichte **17**, 507 [1884].
[3]) Diese Berichte **19**, 2635 [1886]. [4]) Diese Berichte **30**, 1036 [1897].

Dagegen gelang es uns nicht, die Wasser-Abspaltung herbeizuführen, als wir den Formylrest statt in das Methylen in die Aminogruppe eingeführt hatten (III).

Während bei der erstgenannten Kondensation der Nachweis über den erwähnten Reaktionsverlauf durch Verseifung des Nitrils zur bekannten Indazol-carbonsäure und deren Umwandlung in Indazol erbracht werden konnte, scheiterten die gleichen Versuche beim β-Indol-carbonsäurenitril an der Schwierigkeit der Verseifung und der leichten Zersetzlichkeit der zu erwartenden Säure. Hier gelang der Konstitutionsnachweis durch den Aufbau des β-Indol-carbonsäurenitrils ausgehend vom Indol. Dieses liefert, wie Ellinger und Flamand[1]) zeigten, nach der Tiemann-Reimerschen Synthese den β-Indolaldehyd, dessen Oxim sich durch Abspaltung von Wasser in das vorgenannte Nitril verwandeln läßt.

Die wichtigste Reaktion des *o*-Amino-benzylcyanids stellt die eingangs erwähnte Umlagerung durch Alkalien dar. Setzt man einen analogen Ringschluß, wie er bei der Bildung von α-Amino-chinolin aus *o*-Amino-zimtsäurenitril stattfindet, voraus, so mußte sich hier ein Indolderivat ergeben, für das drei Formeln in Betracht gezogen werden konnten:



Von diesen leiten sich die beiden ersten (I, II) vom Pseudo- bezw. Dihydro-indol ab, die dritte (III) entspricht dem noch unbekannten, mehrfach gesuchten Amino-indol.

Wie zu erwarten war, gestaltete sich der Konstitutionsbeweis, der sich auf die unten besprochenen Beziehungen zum bekannten α-Indol-urethan gründet, zugunsten des α-Amino-indols. Vielleicht ist die Pseudo- oder die Dihydroform als das Zwischenprodukt der Reaktion anzusehen, da die Bildung des Aminoindols aus Aminobenzylcyanid nicht ausschließlich auf der Verschiebung von Wasserstoff vom Amin an den Nitrilstickstoff beruht. Sie erfordert außerdem die Wanderung eines Wasserstoffes vom Kohlenstoff an eines der beiden Stickstoffatome.

---

[1]) Ztschr. f. physiol. Chem. **55**, 15 [1908].

Das α-Amino-indol ist in Wasser löslich, die wäßrige Lösung reagiert alkalisch, aus ätherischer Lösung wird die Base durch Kohlensäure nicht gefällt. In mancher Hinsicht gleicht es den α-Aminopyridinen. So bleibt auch hier salpetrige Säure ohne Einfluß, es sei denn, daß sie bei längerer Wirkungsdauer zu Verharzung führt.

Auch die Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung verläuft analog wie bei den Aminopyridinen. Unter Abspaltung von Ammoniak tritt die Bildung von Indol ein. Dadurch ist eine neue Synthese des Indols auf nassem Wege, ausgehend vom *o*-Aminobenzylcyanid, ermittelt, die sich vielleicht auch zur Gewinnung von Derivaten dieser wichtigen Base brauchbar erweisen dürfte.

Ebensowenig, wie die Überführung von α-Aminoindol in Oxindol durch salpetrige Säure eintritt, konnte sie durch Erhitzen mit Alkalien herbeigeführt werden. Das Aminoindol unterscheidet sich darin wesentlich vom α-Aminochinolin. Die Bildung von Oxindol wurde dagegen beobachtet, als zur Umlagerung des Aminobenzylcyanids wäßrige oder alkoholische Natronlauge zur Anwendung kam und dann angesäuert wurde. Vermutlich ist diese Erscheinung auf die intermediäre Verseifung des Nitrils zur Aminosäure zurückzuführen, die nach den grundlegenden Beobachtungen von Baeyer[1]) in freiem Zustande nicht existenzfähig ist.

Gegen Säurechloride erweist sich das α-Amino-indol sehr reaktionsfähig, indem es zwei Acyle aufnimmt. Aus diesem Grunde gelang es uns nicht, mittels Chlorkohlensäureester zu dem von Piccini und Salmoni[2]) hergestellten α-Indolurethan zu gelangen, doch konnte immerhin das Kondensationsprodukt aus α-Aminoindol und Chlorkohlensäureester, das zwei Carboxäthyle enthält, zur Konstitutionsbestimmung verwendet werden. Wie wir fanden, reagiert nämlich auch das α-Indolurethan von Piccini und Salmoni noch mit Chlorkohlensäureester; das Produkt ist identisch mit der eben erwähnten, aus *o*-Amino-benzylcyanid stammenden Verbindung.

Da für die von Piccini und Salmoni erhaltene Substanz die Konstitution des α-Indolurethans zufolge der Bildungsweise aus α-Indolcarbonsäure nach der Reaktion von Curtius feststeht, so kann dem gemeinsamen Umwandlungsprodukt nur die Konstitution des α-Aminoindols zu Grunde liegen.

Experimentelles.

Das Ausgangsmaterial der Untersuchung, die *o*-Nitro-phenylessigsäure, wurde im allgemeinen nach den Angaben von A.

---

[1]) Diese Berichte **11**, 583 [1878]. [2]) Gazz. chim. Ital. **32**, 1, 253.

Reißert[1]) aus *o*-Nitrotoluol gewonnen mit dem einen Unterschied, daß die durch Kondensation mit Oxalester und nachfolgende Verseifung gebildete *o*-Nitrophenyl-brenztraubensäure nicht in festem Zustand isoliert wurde. Wir entzogen die Säure der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Natronlauge und verwendeten die alkalische Lösung direkt zur Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd. Die Ausbeute an *o*-Nitrophenylessigsäure betrug ca. 45 % der Theorie.

Chlorid und Amid der *o*-Nitrophenyl-essigsäure.

In eine Suspension von 60 g gepulvertem Phosphorpentachlorid in 240 ccm Äther werden innerhalb einer Stunde 60 g *o*-Nitrophenylessigsäure in kleinen Portionen eingetragen. Nachdem das Phosphorpentachlorid verschwunden ist, läßt man noch einige Zeit stehen, dampft im Vakuum bei ca. 30° ab, nimmt das zurückbleibende, allmählich erstarrende Chlorid der Nitrophenylessigsäure mit einem Gemisch von 300 ccm Benzol und 400 ccm Äther auf und leitet Ammoniakgas ein. Der sich ausscheidende Niederschlag wird abgesaugt und nach Waschen mit Äther in 300 ccm Wasser suspendiert. Dabei bleibt das Amid der Nitrophenyl-essigsäure in einer Ausbeute von ca. 90 % der Theorie zurück. Das Produkt ist zur weiteren Verarbeitung genügend rein. Aus Alkohol oder Benzol krystallisiert es in Blättchen oder flachen Nadeln, die bei 160° schmelzen.

$C_8H_8N_2O_3$. Ber. N 15.55. Gef.[2]) N 15.29.

Die Umwandlung des Amids in das Nitril gelingt sowohl durch Destillation mit Phosphorpentoxyd, wie mit Thionylchlorid. Der besseren Ausbeute wegen ist letzteres vorzuziehen.

20 g *o*-Nitrophenyl-essigsäureamid werden mit 13 ccm Thionylchlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann nach Zusatz von 50 ccm Benzol fünf Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man filtriert von amorphen Nebenprodukten ab, verdampft und nimmt den Rückstand mit 20 ccm Alkohol auf. Beim Abkühlen scheidet sich das *o*-Nitro-benzylcyanid in Nadeln, die dengeforderten Schmp. 84° besitzen, ab. Die Ausbeute beträgt ca. 75 % der Theorie. Außer durch Umkrystallisieren läßt sich das Produkt auch durch Destillation im Vakuum reinigen. Es siedet unter 12 mm Druck bei 178°.

o-Amino-benzylcyanid.

Die Suspension von 16 g *o*-Nitrobenzylcyanid in 200 ccm Alkohol wird unter Kühlung mit 20 g Stanniol und 90 ccm konzentrierter

---

[1]) Diese Berichte **30**, 1036 [1897].

[2]) Analytische Einzelangaben vergl. Inaug.-Diss. G. Hoppe, Berlin, E. Ebering, 1909.

Salzsäure abwechselnd in kleinen Gaben versetzt und dann solange auf 30° erwärmt, bis eine Probe auf Zusatz von Natronlauge nicht mehr die Violettfärbung des Nitro-benzylcyanids zeigt. Man dampft im Vakuum bis auf ca. 50 ccm ein, isoliert das nach dem Abkühlen sich abscheidende Zinndoppelsalz (28 g) und löst es in 280 ccm kaltem Wasser. Die filtrierte, gut abgekühlte Lösung wird allmählich unter Vermeidung von Erwärmung mit 41 ccm 30-prozentiger Natronlauge versetzt, nach kurzem Stehen scheidet sich in fast quantitativer Ausbeute das *o*-Aminobenzylcyanid farblos und krystallinisch ab. Es kann ohne weitere Reinigung zur Umlagerung in Aminoindol (s. u.) Verwendung finden. Das Ausäthern der alkalischen Lösung erwies sich nicht als vorteilhaft, da eventuell gebildetes Aminoindol mit in Lösung geht und dessen leichte Oxydierbarkeit den Ätherrückstand, wenngleich er noch krystallisiert, färbt und verschmiert.

Das *o*-Amino-benzylcyanid krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 72°. Es ist leicht löslich in Alkohol oder Benzol, schwerer in Äther und wenig löslich in Wasser. Das Sulfat krystallisiert in Nadeln.

$C_8H_8N_2$. Ber. C 72.67, H 6.10.
Gef. » 72.66, » 6.21.

Indazol-carbonsäurenitril.

Versetzt man die Lösung von 1.3 g *o*-Aminobenzylcyanid in 25 ccm *n*-Salzsäure mit 10 ccm *n*-Natriumnitritlösung, so scheidet sich bald das Nitril in bräunlichen Nadeln aus, die, aus verdünntem Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert, farblose Nadeln (1 g) vom Schmp. 140° liefern. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwer in Wasser; es wird von verdünnter Natronlauge leicht gelöst und aus dieser Lösung durch Säuren unverändert gefällt.

$C_8H_5N_3$. Ber. C 67.10, H 3.52, N 29.38.
Gef. » 66.82, » 3.63, » 29.25.

Die gleiche Verbindung hatte auch Salkowski in Händen, schrieb ihr aber irrtümlicherweise die Formel $C_8H_6N_2O$ zu, die ebenso wie die nach Salkowski daraus entstandene Säure $C_{14}H_{11}N_3O_4$ (statt Indazol-carbonsäure, $C_8H_6N_2O_2$) aus der Literatur zu streichen ist.

Verwendet man mehr als die oben angegebene Menge Nitrit, so entsteht als Nebenprodukt eine gut krystallisierende gelbe Substanz vom Schmp. 110°, die beim Erhitzen unter Abgabe von Stickoxyden Indazol-carbonsäurenitril liefert. Sie wurde der geringen Menge wegen vorläufig nicht weiter untersucht.

Das Indazolcarbonsäurenitril geht durch einstündiges Erhitzen mit 20 Teilen konzentrierter Salzsäure in die Indazol-carbonsäure

über, die bei 259° schmilzt und dabei unter Abgabe von Kohlensäure Indazol vom Schmp. 146° liefert.

β-Indol-carbonsäurenitril.

Zu einer Lösung von 4 g *o*-Aminobenzylcyanid in 100 ccm Äther gibt man 1.5 g Natriumdraht und 6 g Amylformiat unter Umschütteln hinzu. Nach dreistündiger Einwirkung wird die Natriumverbindung abgesaugt, mit Äther gewaschen und in 50 ccm Wasser unter Kühlung gelöst. Nach Zusatz von etwas Alkohol wird angesäuert. Das krystallinisch ausfallende β-Indol-carbonsäurenitril krystallisiert aus wäßrig-alkoholischer Lösung nach Behandlung mit Tierkohle in schwach rosagefärbten Blättchen vom Schmp. 178°.

0.0572 g Sbst.: 0.1587 g CO_2, 0.0232 g H_2O.

$C_9H_6N_2$. Ber. C 76.04, H 4.26.
Gef. » 75.67, » 4.54.

Das Acetyl-β-indolcarbonsäurenitril, durch Erhitzen des Nitrils mit Essigsäureanhydrid und Eindampfen der Lösung im Vakuum erhalten, krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen, bei 202° schmelzenden Nadeln.

0.0843 g Sbst.: 11.5 ccm N (23°, 765 mm).

$C_{11}H_8N_2O$. Ber. N 15.22. Gef. N 15.64.

Die gleichen Verbindungen ergeben sich auch ausgehend vom Indol, das zunächst nach der Vorschrift von Ellinger und Flamand in den β-Indolaldehyd verwandelt wird.

Das Oxim des β-Indolaldehyds läßt sich in der üblichen Weise gewinnen und bildet Blättchen, die zwischen 197—200° schmelzen.

Beim Erhitzen des Oxims mit Essigsäureanhydrid erfolgt unter Abspaltung von Wasser und unter gleichzeitiger Acetylierung die Bildung des Acetyl-β-indolcarbonsäurenitrils, das identisch ist mit dem auf oben bezeichnetem Wege erhaltenen. Kurzes Kochen mit verdünnter Natronlauge führt die Acetylverbindung in das β-Indolcarbonsäurenitril vom Schmp. 178° über.

0.0619 g Sbst.: 10.6 ccm N (22°, 760 mm).

$C_9H_6N_2$. Ber. N 19.6. Gef. N 19.5.

Acylderivate des *o*-Amino-benzylcyanids.

Kocht man 0.5 g *o*-Aminobenzylcyanid mit 5 ccm wasserfreier Ameisensäure 2 Stunden und dampft dann im Vakuum ab, so erhält man einen bald krystallisierenden Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 110° zeigt.

$C_9H_8N_2O$. Ber. C 67.46, H 5.04, N 17.50.
Gef. » 67.61, » 5.33, » 17.73.

Die Formylverbindung wird beim Kochen mit Kaliumcarbonat verseift und gleichzeitig in α-Aminoindol umgewandelt.

Mit Essigsäureanhydrid kann aus *o*-Amino-benzylcyanid ein Mono- und ein Diacetylderivat erhalten werden.

Die Monoacetylverbindung entsteht, wenn man die ätherische Lösung des Amins mit Essigsäureanhydrid versetzt und den Äther abdampft. Aus dem Rückstand scheidet sich das *o*-Acetamino-benzylcyanid krystallinisch ab und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 120°.

$C_{10}H_{10}N_2O$. Ber. C 68.97, H 5.79.
Gef. » 68.94, » 5.98.

Der Eintritt zweier Acetyle erfolgt durch zweistündiges Erwärmen des Amins mit Essigsäureanhydrid zum Sieden. Nach Abdampfen des Anhydrids im Vakuum hinterbleibt ein bald krystallisierendes Öl, das aus 50-proz. Alkohol sich in Nadeln vom Schmp. 80° abscheidet.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 66.64, H 5.59, N 12.97.
Gef. » 66.75, » 5.74, » 13.26.

Die Diacetylverbindung geht beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung in das Monoacetylamino-benzylcyanid über.

Umlagerung von *o*-Amino-benzylcyanid in α-Amino-indol.

Diese erfolgt, wenn man 4 g *o*-Aminobenzylcyanid mit einer Lösung von 2.5 g Natrium in 75 ccm Alkohol 1 Stunde unter Durchleiten von Wasserstoff am Rückflußkühler kocht. Nach Versetzen mit 75 ccm Wasser wird aus demselben Kolben der Alkohol im Vakuum verjagt, wobei sich das α-Amino-indol in flachen, glänzenden Prismen abscheidet. Die Ausbeute beträgt nahezu 4 g. Es ist leicht löslich in Alkohol, etwas weniger leicht in heißem Wasser, schwer in Benzol oder Äther. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch, aus ihr wird das Amin durch Natronlauge ausgeschieden. Aus Wasser krystallisiert es mit einem Molekül Krystallwasser. Die Lösungen, wie die trockne Substanz färben sich außerordentlich leicht violett. Das Chlorhydrat konnte nur durch Einleiten trockner Salzsäure in die ätherische Lösung als amorphes Pulver erhalten werden, das Platinchloriddoppelsalz bildet gelbbraune, unregelmäßig begrenzte Blättchen.

$C_8H_8N_2 + H_2O$. Ber. C 64.00, H 6.66, H_2O 11.99.
Gef. » 64.24, » 6.74, » 11.92.
$C_8H_8N_2$. Ber. N 21.22. Gef. N 21.10.

Reduktion des Amino-indols zu Indol.

Bei Zusatz von 2 g Natrium zu einer heißen Lösung von 2 g Aminoindol in 25 ccm Alkohol tritt Ammoniak-Entwicklung ein, gleichzeitig macht sich der Geruch nach Indol bemerkbar. Nach Versetzen

mit Wasser dampft man im Vakuum ab und treibt das Indol mit Wasserdampf über. Aus dem Destillat krystallisiert es in den charakteristischen, bei 52° schmelzenden Blättchen. Die Ausbeute beträgt ca. 80 % der Theorie.

C_8H_7N. Ber. N 11.97. Gef. N 11.81.

Acylderivate des Amino-indols.

α-Aminoindol löst sich in der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid alsbald auf; nach Wasserzusatz erstarrt die Masse bald krystallinisch und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schwach grün gefärbte Nadeln vom Schmp. 142°. Die Analyse zeigt, daß ein Diacetyl-α-aminoindol vorliegt.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 66.64, H 5.59.
Gef. » 66.63, » 5.79.

Beim Erwärmen der Diacetylverbindung mit Kaliumcarbonatlösung erfolgt unter partieller Verseifung die Bildung des Acetylamino-indols vom Schmp. 167°, das wie das Diacetylderivat in verdünnten Säuren unlöslich ist.

$C_{10}H_{10}N_2O$. Ber. C 68.97, H 5.79.
Gef. » 68.70, » 6.11.

Die Zugabe von 0.8 g Phenylisocyanat zur Lösung von 0.3 g Aminoindol in 75 ccm Äther führt nach zwölfstündigem Stehen zur Aufnahme von drei Molekülen Cyanat. Von diesen wird beim Erhitzen auf 100° ein Molekül abgespalten, ohne daß eine weitere Zersetzung der Substanz zu beobachten ist. Der Schmelzpunkt der erhitzten, zwei Moleküle Phenylisocyanat enthaltenden Verbindung liegt bei 163—165°.

0.0966 g Sbst. (lufttrocken): 0.2508 g CO_2, 0.0419 g H_2O. — 0.0850 g Sbst. (lufttrocken): 10.4 ccm N (19°, 763 mm).

$C_{29}H_{23}N_5O_3$. Ber. C 71.14, H 4.74, N 14.32.
Gef. » 70.81, » 4.81, » 14.19.

0.0839 g Sbst. (nach Gewichtsverlust von 0.0219 g bei 110° im Vakuum): 0.1630 g CO_2, 0.0284 g H_2O. — 0.0802 g Sbst. (nach Gewichtsverlust von 0.0178 g): 8.2 ccm N (19°, 757 mm).

Ber. für 1 Mol. Phenylisocyanat 24.8. Gef. I. 25.74, II. 22.21.

$C_{22}H_{18}N_4O_2$. Ber. C 71.31, H 4.90, N 15.10.
Gef. » 71.70, » 5.12, » 15.12.

Versetzt man die Lösung von 2.6 g Aminoindol in 500 ccm Äther unter Umschütteln mit 2.5 g Chlorkohlensäureester, so scheidet sich zunächst ein Teil der Base als Chlorhydrat ab, das durch Abfiltrieren entfernt wird. Das Filtrat dampft man ein und erwärmt den Rückstand so lange auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Chlorkohlensäureester verschwunden ist. Nach Aufnehmen in wenig Alkohol und Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung scheiden sich farblose Nadeln aus, die nach dem Um-

krystallisieren aus Alkohol bei 93° schmelzen und zwei Carboxäthyle enthalten.

0.0710 g Sbst.: 6.5 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{14}H_{16}N_2O_4$. Ber. N 10.15. Gef. N 10.50.

Ein zweites Isomeres ist in den wäßrig-alkoholischen Lösungen enthalten und fällt bei weiterem Wasserzusatz aus. Es enthält ebenfalls zwei Carboxäthyle und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 160°. Von obigem Isomeren unterscheidet es sich ferner durch die geringere Löslichkeit in Äther.

0.0615 g Sbst.: 5.4 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{14}H_{16}N_2O_4$. Ber. N 10.15. Gef. N 10.13.

Aus den sauren Mutterlaugen der beiden Isomeren konnte auf Zusatz von Kaliumcarbonat ein drittes Produkt isoliert werden, das im Gegensatz zu den erstgenannten nur ein Carboxäthyl enthält. Es krystallisiert aus Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 145—150°.

0.0480 g Sbst.: 5.6 ccm N (20°, 770 mm).

$C_{11}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 13.73. Gef. N 13.60.

Das Produkt ist nicht identisch mit dem unten erwähnten α-Indolurethan von Piccini und Salmoni[1]). Aus letzterem läßt sich jedoch die 2 Carboxäthyle enthaltende Verbindung vom Schmp. 93° gewinnen.

Das zu diesem Vergleich benötigte α-Indol-urethan stellten wir mit geringen Abweichungen aus *o*-Nitrophenyl-brenztraubensäure her, deren Reduktion quantitativ mit Ammoniak und Ferrosulfat erfolgt. (10 g Säure, gelöst in 100 ccm Wasser und 20 ccm konzentriertem Ammoniak, werden in ein auf ca. 90° erwärmtes Gemisch von 85 g Ferrosulfat in 250 ccm Wasser und 200 ccm konzentriertem Ammoniak eingetragen.)

Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf α-Indol-urethan.

Die Lösung von 1 g Urethan in 200 ccm Äther wird nach Zusatz von 0.5 g Chlorkohlensäureester eingedampft. Der Rückstand liefert nach dem Aufnehmen in Alkohol auf Wasserzusatz die bei 93° schmelzende Dicarboxäthylverbindung des α-Aminoindols.

0.1034 g Sbst.: 0.2429 g CO_2, 0.0561 g H_2O.

$C_{14}H_{16}N_2O_4$. Ber. C 60.33, H 5.84.
Gef. » 60.55, » 5.74.

Weder aus den Mutterlaugen, noch auch durch Veränderungen der Versuchsbedingungen konnte das zweite, bei 160° schmelzende Isomere erhalten werden.

[1]) Gazz. chim. Ital. **32**, I, 253.

405. M. Busch und Martin Fleischmann: Über die Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloid auf Anilide und deren Chloride.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. August 1910.)

Nach einer Untersuchung von C. Béis[1]) reagieren Säureamide mit 2 Mol. Alkylmagnesiumhaloid unter Bildung von Magnesiumverbindungen, die durch Wasser in Magnesiumsalz, Keton und Ammoniak zerlegt werden. Sind jedoch beide Amidwasserstoffatome durch Alkyl vertreten, d. h. wählt man acylierte sekundäre Aniline, so verläuft der Prozeß, wie wir festgestellt haben, nur partiell in der oben angedeuteten Richtung: ein erheblicher Teil des Anilids kann eine andere Umwandlung erfahren, wobei der Effekt der Reaktion darin besteht, daß der Amidsauerstoff gegen zwei Alkyle ausgetauscht wird. Unsere Versuche haben wir mit Benzoyl-äthylanilin angestellt, und zwar brachten wir Magnesiumbrombenzol zur Einwirkung. Aus dem Reaktionsprodukt entstanden beim Zerlegen mit Wasser einerseits Benzophenon und Anilin, andererseits Triphenylmethyl-äthylanilin. Die erste Phase des Prozesses vollzieht sich demgemäß unter Aufnahme von 1 Mol. Alkylmagnesiumhaloid:

$$C_6H_5.CO.N(C_2H_5).C_6H_5 + C_6H_5MgBr = (C_6H_5)_2\underset{\underset{OMgBr}{|}}{C}.N(C_2H_5).C_6H_5,$$

worauf dann noch ein weiteres Molekül folgendermaßen zu reagieren vermag:

$$(C_6H_5)_2C(OMgBr).N(C_2H_5).C_6H_5 + C_6H_5MgBr = (C_6H_5)_3C.N(C_2H_5).C_6H_5 + Mg_2OBr_2.$$

Wird nun die Reaktionsmasse mit Wasser behandelt, so zerfällt das in der ersten Phase stehen gebliebene Additionsprodukt in Benzophenon und Äthylanilin:

$$(C_6H_5)_2C(OMgBr).N(C_2H_5).C_6H_5 + H_2O = (C_6H_5)_2CO + C_6H_5.NH.C_2H_5 + MgBr(OH).$$

Weiterhin haben wir Alkylmagnesiumhaloid mit einem Säureimidchlorid, R.CCl:N.R, zusammengebracht. Verbindungen dieser Art sind in ihrem Verhalten gegen Grignards Reagens bisher noch nicht untersucht worden; sie bieten insofern Interesse, als die Reaktion an der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung (a), an dem sehr

[1]) Compt. rend. **137**, 575 (Chem. Zentralbl. **1903**, II, 1110).

beweglichen Halogenatom (b) oder schließlich an beiden Stellen zugleich einsetzen kann; in den beiden ersten Fällen:

$$R.CCl{:}N.R' + MgR''Hlg = \begin{cases} \nearrow \text{a) } R.\overset{R''}{\overset{\cdot}{C}}Cl.\overset{MgHlg}{\overset{\cdot}{N}}.R' \\ \searrow \text{b) } R.\overset{R''}{\overset{\cdot}{C}}{:}N.R' + MgClHlg \end{cases}$$

war allerdings als Endprodukt ein und dieselbe Verbindung zu erwarten, da Chloride der Form a spontan Salzsäure abzugeben pflegen, bezw. hier vermutlich direkt Magnesiumhaloid abspalten. Bei der ziemlich lebhaft einsetzenden Reaktion wird tatsächlich sofort Magnesiumsalz aus der ätherischen Lösung abgeschieden; ob dasselbe auf diesem oder jenem Wege entstanden ist, läßt sich natürlich nicht entscheiden.

Obwohl die vorstehend skizzierte Reaktion die gewöhnliche zu sein scheint und durchweg glatt verläuft, so haben wir doch beobachtet, daß unter gewissen Bedingungen, die festzulegen allerdings nicht gelang, Magnesiumbrombenzol gleichzeitig sowohl am Halogen, wie an der C:N-Bindung des Imidchlorids angreifen kann, indem bei einem Versuch aus Benzanilidimidchlorid und Phenylmagnesiumbromid Triphenylmethyl-anilin, $(C_6H_5)_3C.NH.C_6H_5$, als Nebenprodukt gefunden wurde.

Experimentelles.

Benzoyl-äthylanilin und Phenylmagnesiumbromid.

1 g Magnesiumband wurde in ca. 80 ccm Äther mit 7 g Brombenzol (2 Mol.) in Lösung gebracht und 4 g Benzoyläthylanilin (1 Mol.) hinzugefügt. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbte sich rosa, zugleich kam Magnesiumsalz zur Ausscheidung, das schließlich, nachdem die Flüssigkeit noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt worden war, als halbölige Masse die Gefäßwandung bedeckte. Nunmehr wurde der Kolbeninhalt mit Wasser unter Zusatz von Ammoniak und Salmiak tüchtig durchgeschüttelt, die ätherische Schicht abgehoben, getrocknet, der Äther zum größten Teil abdestilliert und der Rückstand mit Alkohol versetzt. Aus dieser Lösung kamen über Nacht schöne, glänzende, wasserhelle, flache Prismen oder Täfelchen zur Abscheidung, die unscharf gegen 92° zu einer trüben Flüssigkeit zusammenschmolzen, während in der Mutterlauge neben Monoäthylanilin sich Benzophenon vorfand; das Amin wurde als salzsaures Salz vom Schmp. 175°, das Keton als solches in kleinen, farblosen Prismen vom Schmp. 48° isoliert.

Das erst erwähnte, bei 92° schmelzende Reaktionsprodukt ist leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Benzol und erweist sich seinem Verhalten nach als Triphenylmethyl-äthyl-anilin, $(C_6H_3)_3C.N(C_2H_5).C_6H_5$, indem es sehr leicht — schon in alkoholischer Lösung — in Triphenyl-carbinol und Äthyl-anilin zerfällt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren der Substanz aus Alkohol erhielten wir schließlich reines Triphenylcarbinol vom Schmp. 161—162°, während in den Lösungen Äthylanilin — isoliert als Chlorhydrat — vorhanden war. Auf diese geringe Beständigkeit ist es auch zurückzuführen, daß die Analyse einen etwas zu niedrigen Wert für Stickstoff ergab, indem die zwar schön ausgebildeten Krystalle doch schon Triphenylcarbinol enthielten, worauf auch das Verhalten beim Schmelzen hindeutet.

0.198 g Sbst.: 5.8 ccm N (21°, 735 mm).

$C_{27}H_{25}N$. Ber. N 3.86. Gef. N 3.22.

Die Rohausbeute an Triphenylmethyl-äthylanilin betrug 0.7 g.

Benzanilid-imidchlorid und Methylmagnesiumjodid.

Läßt man die ätherische Lösung des Chlorids (5 g) in eine gleiche Lösung der doppelten molekularen Menge Methylmagnesiumjodid (aus 1 g Magnesium und 6.6 g Jodmethyl) langsam durch den Rückflußkühler[1]) einlaufen, so findet in ziemlich lebhafter Reaktion die Vereinigung statt. Die Flüssigkeit wird nach einiger Zeit mit kalter Salmiaklösung behandelt, die ätherische Schicht getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Da aus dem öligen Rückstand ein einheitliches Produkt nicht zu isolieren war, wurde derselbe gleich der Hydrolyse durch Kochen mit Salzsäure unterworfen; dabei erhielten wir in reichlicher Menge Anilin und Acetophenon, ein Zeichen, daß das Reaktionsprodukt im wesentlichen aus Acetophenon-anil, $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).CH_3$, bestand.

Bei dem in der gleichen Weise ausgeführten Versuch mit

Benzanilid-imidchlorid und Äthylmagnesiumbromid

entstand ebenfalls ein dickflüssiges Öl, in dem zweifellos das Anil des Äthyl-phenyl-ketons enthalten war, denn unter dem Einfluß von Salzsäure zerfiel dasselbe in Anilin und Äthyl-phenyl-keton, das rein den Schmp. 21° besaß.

---

[1]) Bei allen Versuchen wurde der kürzlich angegebene Apparat (diese Berichte **43**, 743 [1910]) verwendet.

Das Einwirkungsprodukt von

Benzanilid-imidchlorid und Phenylmagnesiumbromid

liefert beim Behandeln mit Wasser und Abdestillieren der ätherischen Reaktionsflüssigkeit eine rote Krystallmasse, aus der durch Umkrystallisieren aus Alkohol große, orangerote Blätter oder quadratische Tafeln gewonnen wurden. Die Ausbeute ist sehr gut.

Der bei Gegenwart von Mineralsäuren eintretende Zerfall in Anilin und Benzophenon ließ keinen Zweifel, daß in dem Reaktionsprodukt Benzophenon-anil (Diphenylmethylen-anilin) vorlag. Die rote Färbung ist, trotzdem sie beim Umkrystallisieren aus Alkohol hartnäckig erhalten blieb, der Verbindung nicht eigentümlich, denn sie verschwindet, sobald man etwas Tierkohle anwendet oder die Substanz einige Zeit über Schmelztemperatur erhitzt; wir erhielten das Anil dann in den bekannten hellgelben, rhombischen Tafeln. Die Angaben über den Schmelzpunkt des Diphenylmethylen-anilins schwanken zwischen 109° und 117°[1]); wir fanden in Übereinstimmung mit Mackenzie bei häufig umkrystallisierten Proben stets 113—114°, und zwar zeigten auch die orangeroten Krystalle genau diesen Schmelzpunkt. Bei der Darstellung des Anils nach obigem Verfahren zeigt es stets die oben erwähnte rote Färbung; wir haben den Versuch mehrmals wiederholt, da einmal eine nicht unerhebliche Menge Triphenylmethyl-anilin, $(C_6H_5)_3C.NH.C_6H_5$, in der Reaktionsmasse sich vorfand, konnten aber, wie eingangs bemerkt, diese Wahrnehmung später nicht wieder machen, trotzdem wir schließlich mit dem Dreifachen der berechneten Menge Magnesiumbrombenzol arbeiteten.

Das Triphenylmethyl-anilin wurde als solches erkannt sowohl an den physikalischen Eigenschaften der Substanz wie an dem leicht eintretenden Zerfall in Anilin und Triphenylcarbinol.

[1]) Vergl. Beilstein III (150), ferner Reddelien, diese Berichte **42**, 4760 [1909]. Unsere Vermutung, daß möglicherweise verschiedene Formen des Anils (vergl. die folgende Abhandlung) existieren, bestätigte sich nicht.

406. M. Busch und Ferd. Falco: Zur Kenntnis der Ketonanile.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 2. August 1910.)

Wie in der vorhergehenden Abhandlung dargelegt wurde, führt die Reaktion zwischen Alkylmagnesiumhaloid und Benzanilid-imidchlorid auf sehr bequemem Wege zu Ketonanilen. Da dieser Prozeß unter geeigneten Bedingungen ziemlich glatt verläuft und eine ausgedehnte Variierung in Bezug auf die drei Alkyle des Anils R'.C(:N.R).R' zuläßt, andererseits keine höhere Temperatur als die des siedenden Äthers erfordert, so bot dieser neue Weg einige Aussicht, zu den von der Hantzsch-Wernerschen Theorie vorausgesehenen stereoisomeren Formen von Anilen zu gelangen, deren bisher nur einige wenige und diese nicht ganz einwandsfrei erkannt worden sind[1]).

Ein für unsere Zwecke geeignetes Untersuchungsobjekt suchten wir zunächst in dem bisher noch nicht bekannten Desoxybenzoin-anil, als Abkömmling eines unsymmetrischen Ketons, das sich nach den Erfahrungen von Busch und Fleischmann (vergl. die vorhergehende Abhandlung) aus Benzylmagnesiumchlorid und Benzanilid-imidchlorid aufbauen lassen sollte. Als wir jedoch entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5.C(Cl):N.C_6H_5 + C_6H_5.CH_2.Mg.Cl$$
$$= C_6H_5.C(:N.C_6H_5).CH_2.C_6H_5 + MgCl_2$$

die Komponenten in äquimolekularen Mengen zusammenbrachten, fanden wir zu unserem Erstaunen in der ätherischen Reaktionsflüssigkeit eine Base vor, die viel höheren Stickstoffgehalt und ganz andere chemische Eigenschaften aufwies als Desoxybenzoin-anil erwarten ließ Dieses Produkt entpuppte sich als Diphenyl-benzenylamidin; seine Bildung ist darauf zurückzuführen, daß ein erheblicher Teil des Säure-imidchlorids unangegriffen bleibt und dieser sich bei der Verarbeitung der Reaktionsmasse mit Anilin, das partiellem Zerfall von bereits gebildetem Anil entstammen muß, zum Amidin vereinigt. Angesichts dieses Befundes haben wir, um den Zerfall des einmal gebildeten Anils hintanzuhalten, bei der Isolierung des Reaktionsprodukts die Gegenwart von Wasser nach Möglichkeit ausgeschlossen, ohne

[1]) Vergl. diesbezüglich Straus und Ackermann, diese Berichte **43**, 596 [1910]. Die vorliegende Untersuchung war übrigens zum großen Teil schon vor dem Erscheinen der genannten Abhandlung ausgeführt: sie mußte abgebrochen werden, da der eine von uns an der Weiterführung verhindert war.

dadurch allerdings die Bildung von Amidin ganz vermeiden zu können. Tatsächlich gelang es jetzt aber, größere Mengen von Desoxybenzoin-anil zu bekommen. Bringt man dagegen Grignards Reagens in großem Überschuß zur Einwirkung auf das Säureimidchlorid, so entsteht Amidin nur in verschwindend geringer Menge, während das gesuchte Anil nun das Hauptprodukt bildet.

Auf der Suche nach den beiden theoretisch möglichen stereoisomeren Formen des Desoxybenzoin-anils glaubten wir uns anfangs vom Glück begünstigt, indem das zunächst erhaltene Anil, Nadeln vom Schmp. 89°, sich unter verschiedenen Bedingungen leicht in eine in derben Prismen krystallisierende Verbindung vom Schmp. 105° umwandeln ließ, die ähnliches chemisches Verhalten zeigte. Diese Umwandlung wurde z. B. bei längerem Erhitzen über Schmelztemperatur, bei direkter Sonnenbestrahlung in Lösung usw. beobachtet; die nähere Untersuchung lehrte jedoch, daß in dem vermeintlichen Isomeren Benzil-anil vorliegt, die fragliche Umwandlung also durch einen Oxydationsprozeß hervorgerufen wird. Unter dem Einfluß des direkten Sonnenlichts verläuft der Prozeß, da aus der Lösung zunächst Benzanilid abgeschieden wird, folgendermaßen:

1. $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).CH_2.C_6H_5 + O$
$= C_6H_5.C(:N.C_6H_5).CO.C_6H_5 + H_2O$

2. $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).CH_2.C_6H_5 + H_2O$
$= C_6H_5.CO.NH.C_6H_5 + CH_3.C_6H_5.$

Benzanilid kann natürlich auf analogem Wege auch aus Benzil-anil — hier neben Benzaldehyd — entstanden sein.

Wir haben uns dann dem Anil eines rein aromatischen, unsymmetrischen Ketons, dem Phenyl-α-naphthyl-keton-anil zugewandt, das sich auf unserem Wege ohne Schwierigkeit aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Benzanilid-imidchlorid darstellen läßt. Hier fanden wir nun tatsächlich eine Verbindung mit gut ausgebildeter Dimorphie: Es existieren zwei Formen der Base, die sich wechselseitig in einander umwandeln lassen und deutlich verschieden sind hinsichtlich Krystallform und Schmelzpunkt, jedoch in allen anderen bisher beobachteten Eigenschaften — Farbe, Löslichkeit und chemisches Verhalten — so vollkommene Übereinstimmung zeigen, daß es sich eben nur um einen Fall von Dimorphie, sogenannte »physikalische Isomerie«, handeln dürfte. Wenn auch anzunehmen ist, daß stereoisomere Formen derartiger Ketonanile eine weitgehende Ähnlichkeit in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften besitzen werden, so fehlt doch bei unseren beiden Substanzen bisher ein Kriterium, welches auf einen Unterschied im molekularen Bau, d. h. auf Stereoisomerie, schließen ließ. Für unsere Ansicht spricht vor allen Dingen auch,

daß die Salze beider Formen identisch befunden wurden. Eine endgültige Entscheidung bleibe der weiteren Untersuchung vorbehalten.

Benzanilid-imidchlorid und Benzyl-magnesiumchlorid.

I. Die ätherische Lösung (ca. 75 ccm) von 1 g Magnesium und 5 g Benzylchlorid wurde langsam mit der äquimolekularen Menge Benzanilid-imidchlorid (9 g), ebenfalls in Äther gelöst, versetzt, noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nun unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit von dem rötlichen Niederschlag, der im wesentlichen aus Chlormagnesium besteht, abfiltriert. Läßt man jetzt das Filtrat im verschlossenen Kolben längere Zeit stehen, so kommt ein gelbes Krystallpulver zur Abscheidung, das sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Das so gereinigte Produkt stellt sehr kleine, gelbliche Prismen dar, erweicht über 292° und schmilzt bei 299° unter Zersetzung; es ist das Chlorhydrat einer in lebhaft glänzenden, wasserhellen Nadeln krystallisierenden Base, die bei 144° schmilzt und sich als Diphenyl-benzenylamidin, $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5$, erwies.

Analyse des Chlorhydrats: 0.2587 g Sbst.: 0.1232 g AgCl.
$C_{19}H_{16}N_2, HCl$. Ber. Cl 11.5. Gef. Cl 11.77.

Analyse der Base: 0.1271 g Sbst.: 11.9 ccm N (17°, 727 mm).
$C_{19}H_{16}N_2$. Ber. N 10.29. Gef. N 10.33.

Das Filtrat vom salzsauren Benzenylamidin hinterließ beim Verdunsten des Äthers ein in rötlichem Öl eingebettetes Krystallgemenge, das aus Diphenylbenzenylamidin und Desoxybenzoin-anil bestand. Durch vorsichtiges Behandeln des vom anhaftenden Öl durch Abpressen auf Ton befreiten Produkts mit wenig lauwarmem Alkohol ließ sich das Amidin in Lösung bringen, während das Anil zum größten Teil zurückblieb; nunmehr mit siedendem absolutem Alkohol aufgenommen, fiel letzteres in den unten näher beschriebenen gelblichen Nadeln aus.

Wird die ätherische Reaktionsflüssigkeit aus äquimolekularen Mengen Benzanilid-imidchlorid und Benzylmagnesiumchlorid direkt mit (ammoniak- und salmiakhaltigem) Wasser behandelt, so findet man beim Abdestillieren des Äthers in überwiegender Menge Diphenylbenzenylamidin im Rückstand vor.

Wie eingangs dargelegt, kann man die Bildung des Amidins durch Verwendung eines Überschusses an Alkylmagnesiumbromid ausschalten. Für die Darstellung von

Desoxybenzoin-anil, $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).CH_2.C_6H_5$,

verfährt man deshalb folgendermaßen: 1 g Magnesiumbromid wird in ca. 75 ccm Äther mit 5 g Benzylchlorid unter Verwendung des in

einer früheren Mitteilung[1]) angegebenen Apparates auf dem Wasserbade in Lösung gebracht und die ätherische Lösung von 5 g Benzanilid-imidchlorid in kleinen Portionen durch den Kühler hinzugegeben, wobei der Eintritt der Reaktion sich durch Aufwallen der Flüssigkeit kundgibt. Auf die Qualität des Imidchlorids ist besonderes Gewicht zu legen. Die gelbe Reaktionsflüssigkeit, in der reichlich Magnesiumsalz zur Abscheidung gekommen, wird im Scheidetrichter mit Wasser unter Zusatz von Ammoniak und Salmiak durchgeschüttelt, die ätherische Schicht kurze Zeit mit Pottasche getrocknet und der Äther nunmehr fast ganz abdestilliert. Den Rückstand versetzt man mit etwas Alkohol, bis ein etwa entstehender Niederschlag sich gerade wieder löst. Beim Verdunsten der letzten Anteile Äther gesteht die Flüssigkeit bald zu einem gelblichen Krystallbrei von Desoxybenzoin-anil. Ausbeute ca. 5 g Rohprodukt.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gewinnt man die Verbindung vollkommen rein in ganz schwach gelblichen, zu großen Büscheln vereinigten, langen, feinen Nadeln, die bei 89° schmelzen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol ist, namentlich solange die Substanz noch unrein, einige Vorsicht geboten und längeres Kochen zu vermeiden, da sonst Verschmieren und teilweiser Zerfall in Desoxybenzoin und Anilin erfolgt. Aus einer Lösung, die längere Zeit gestanden, war schließlich reines Desoxybenzoin in großen, farblosen Tafeln vom Schmp. 55° auskrystallisiert. Versetzt man die alkoholische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so gesteht die Flüssigkeit alsbald zu einem aus glänzenden Blättchen von Anilinsulfat bestehenden Brei; auf Zusatz von Wasser wurden diese in Lösung gebracht, während zugleich Desoxybenzoin auskrystallisierte.

Desoxybenzoin-anil ist sehr leicht löslich in Benzol und Äther, auch leicht in warmem Alkohol und wird selbst von Petroläther in erheblicher Menge aufgenommen. Aus Äther-Petroläther fallen schöne seidenglänzende, lange Nadeln an.

0.1392 g Sbst.: 6.2 ccm N (16.5°, 742 mm).

$C_{20}H_{17}N$. Ber. N 5.17. Gef. N 5.24.

Mol.-Gew.-Bestimmung. Angewandt: 17.31 g Benzol.

I. 0.187 g Sbst.: 0.219° Gefrierpunkts-Erniedrigung.
II. 0.2994 » » 0.352° » »

Mol.-Gew. Ber. 271. Gef. I 247. II 246.

Wird Desoxybenzoin-anil kurze Zeit zum Schmelzen oder auch bis 110° erhitzt, so erleidet es keine Veränderung, erwärmt man dagegen 2—3 Stunden auf etwas über 100°, so wird es zu erheblichem

[1]) Diese Berichte **43**, 743 [1910].

Teil zu Benzil-anil oxydiert, das aus der absolut-alkoholischen Lösung der braunen Schmelze in langgestreckten Prismen oder Säulen zur Abscheidung kommt. Dieser Oxydationsprozeß wird auch durch den Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur schon eingeleitet, so namentlich beim Durchstreichen von Luft durch die ätherische Lösung. Aus einer Ligroin-Lösung, die längere Zeit an einem warmen Ort (bei 40—50°) gestanden, um das Lösungsmittel zu verdunsten, war aus den letzten Anteilen ebenfalls Benzil-anil auskrystallisiert. Läßt man eine Lösung von Desoxybenzoin-anil in Petroläther von der Sonne bestrahlen, so färbt sich die schwach gelbliche Flüssigkeit bald gelb und nach etwa 5—6 Stunden kommen farblose Blättchen zur Abscheidung, die sich als Benzanilid erwiesen, während beim allmählichen Verdunsten des Lösungsmittels die gelben Prismen des Benzilanils auskrystallisieren. Die letzten Mutterlaugen hinterließen beim völligen Verdunsten des Solvens ein gelbes Öl.

Das Benzil-anil zeigte den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 105°, bei Gegenwart von Mineralsäure zerfiel es in Anilin und Benzil, auch gab eine zur Kontrolle ausgeführte Stickstoffbestimmung die entsprechenden Zahlen.

0.1498 g Sbst.: 6.8 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{20}H_{15}ON$. Ber. N 4.91. Gef. N 5.13.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol: 16.49 g Lösungsmittel.

I. 0.1881 g Sbst.: 0.217° Gefrierpunkts-Erniedrigung.
II. 0.313 » » 0.358° » »

Mol.-Gew. Ber. 285. Gef. I 263. II 269.

Phenyl-α-naphthyl-keton-anil, $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).C_{10}H_7$.

Zur ätherischen Lösung von α-Naphthylmagnesiumbromid läßt man langsam die doppelte molekulare Menge Benzanilid-imidchlorid, ebenfalls in Äther gelöst, fließen, erhält die Reaktionsflüssigkeit noch einige Zeit am Rückflußkühler beim Sieden und entfernt nun die Magnesiumsalze unter Kühlung durch Behandeln mit ammoniak- und salmiakhaltigem Wasser. Die kurze Zeit über Pottasche getrocknete ätherische Lösung wird stark eingeengt und dann etwa das gleiche Volumen Alkohol hinzugefügt, worauf beim langsamen Verdunsten des Äthers das Ketonanil sich als feste Krystallkruste neben einem dickflüssigen Öl am Boden des Gefäßes absetzt. Die durch Abpressen vom Öl befreiten Krystalle löst man behufs Reinigung in wenig Chloroform, von dem sie sehr leicht aufgenommen werden, und gibt etwa das doppelte Volumen Alkohol hinzu. Das nach einiger Zeit auskrystallisierende Anil wird durch nochmaliges Wiederholen der Operation analysenrein erhalten.

Das zunächst ausfallende Produkt bildet gewöhnlich schwach gelbliche, blättrige Krystalle, die bei 99—100° schmelzen; bei weiterem Umkrystallisieren geht aber der Schmelzpunkt zurück, und es zeigen sich neben den Blättern würfelähnliche Krystalle oder längliche Prismen (Säulen), die bereits bei 93° schmelzen.

Die nähere Untersuchung hat dann ergeben, daß man nach Belieben die eine oder die andere Form erhalten kann.

A) Die höher schmelzende Form (A) fällt bei der Darstellung des Anils gewöhnlich zunächst an; sie bildet sich ferner regelmäßig, wenn die Krystallisation aus konzentrierter Lösung (Chloroform-Alkohol), also innerhalb kurzer Zeit, erfolgt, sicher, wenn man dabei mit einem hochschmelzenden Krystall geimpft hat. Nimmt man beim Lösen der Substanz etwas mehr Chloroform, so daß die Krystallisation erst im Verlauf von 1—2 Tagen vor sich geht, so entsteht gewöhnlich ein Gemenge beider Formen, und beim wiederholten Umkrystallisieren geht die Menge des hochschmelzenden Körpers mehr und mehr zurück, bis sie ganz verschwindet, bezw. in der Lösung bleibt.

Sehr interessant ist, daß die höher schmelzende Form sich gleichsam etwas stabilisieren läßt, indem man das Anil — gleichgültig jetzt welcher Art — kurze Zeit bis auf 180° erhitzt, d. h. einige Minuten in ein Paraffinbad von 180° taucht. Löst man jetzt die beim Erkalten glasig erstarrte Schmelze, so kommt unter jeder Bedingung zunächst der höher schmelzende Körper A zur Abscheidung, selbst wenn man mit einem Krystall der anderen Form geimpft hatte. Nach unseren Beobachtungen bleibt die so gewonnene Substanz beim Umkrystallisieren auch auffallend lange in dieser Form erhalten; erst beim dritten Umkrystallisieren kamen einige wenige Säulen zum Vorschein. Der Versuch ist häufig und immer wieder mit dem gleichen Resultat ausgeführt worden, so daß es sich nicht wohl um eine zufällige Erscheinung handeln kann. Bemerkenswert ist noch, daß der gleiche Effekt durch Schmelzen bei tieferer Temperatur, d. h. bis zu 150°, nicht erreicht wurde.

Die Form A bildet längliche, sechsseitige Blätter, die ihrem optischen Verhalten nach dem monoklinen System angehören[1]); zuweilen gewinnt man 7—8 mm lange, dicke Platten, die leider abgerundete Flächen zeigten und deshalb der Messung nicht zugänglich waren. Sie beginnen etwas über 100° zu erweichen und schmelzen bei 101° zu klarem Öl. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, auch leicht in Äther; Alkohol löst erst in der Wärme leicht.

---

[1]) Nach freundl. Mitteilung von Hrn. Prof. Lenk, dahier.

B) Das niedriger schmelzende Anil (B) krystallisiert aus Chloroform-Alkohol oder Äther-Alkohol in schwach gelblichen, würfelähnlichen Krystallen, die eine ansehnliche Größe erreichen können, oder in schön ausgebildeten, langgestreckten, glasglänzenden, klaren Prismen, deren krystallographische Untersuchung wir der Liebenswürdigkeit von Hrn. Prof. Lenk, dahier, verdanken.

»Die Krystalle, bis 4 mm Länge und 1 mm Dicke erreichend, gelblich, durchsichtig, zeigen sich an Prisma und Basis zusammengesetzt, an einzelnen tritt eine unsymmetrische Pyramidenfläche auf. Die Zugehörigkeit zum triklinen Krystallsystem ergibt sich aus den Messungen:

$$\infty P = 88^0\,18'$$

$$OP : \infty P = 126^0\,34' \text{ bezw. } 127^0\,47'.$$

Auslöschungsschiefe auf

$$\infty P = 22^0.\text{«}$$

Der Schmelzpunkt liegt bei 93°; in den Löslichkeitsverhältnissen ist ein Unterschied gegenüber A kaum erkennbar.

Die Form B wird, wie oben bereits bemerkt, immer dadurch erhalten, daß man A wiederholt aus nicht zu konzentrierten Lösungen in Chloroform- oder Äther-Alkohol auskrystallisieren läßt, sonderlich beim Impfen mit einem Krystall von B. Jedoch blieb auch in letzterem Falle, wenn man von reinem A ausgegangen war, meist ein erheblicher Teil in der ursprünglichen Form erhalten. Löst man eine der beiden Formen in siedendem absolutem Alkohol, so beginnt die Krystallisation erst nach längerem Stehen der Lösung, und zwar fanden wir hierbei immer würfelähnliche Krystalle vom Schmp. 93° vor. Im allgemeinen zeigt sich, daß aus allen Lösungen, in denen die Krystallisation langsam vor sich geht, vorzugsweise Würfel oder Säulen (B) gebildet werden und diese selbst dann überwiegen, wenn man mit einem Krystall von A geimpft hatte.

Dagegen kann man aus konzentrierten Lösungen von A, wenn diese mit B geimpft werden und die Krystallisation durch Reiben angeregt und beschleunigt wird, ein aus kleinen Prismen bestehendes Krystallpulver bekommen, das bei 93° schmilzt. Hier hat sich also die Umwandlung von A in B in kürzester Frist allein durch Animpfen vollzogen, und auf dem gleichen Wege gelingt auch die Überführung von B in A, ein wesentliches Moment für die Ansicht, daß es sich hier nur um einen Fall von Dimorphie handelt.

Die stets glasig erstarrenden Schmelzen der einen oder der anderen Form wie die Mischung beider schmelzen unscharf zwischen 95—97°.

0.111 g Sbst.: 0.3631 g CO_2, 0.056 g H_2O. — 0.1962 g Sbst.: 8 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{23}H_{17}N$. Ber. C 89.90, H 5.53, N 4.56.
Gef. » 89.22, » 5.60, » 4.60.

Mol.-Gew. von A: 0.218 g Sbst. in 27.2 g Benzol = 0.138° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

$C_{23}H_{17}N$. Mol.-Gew. Ber. 307. Gef. 290.

Mol.-Gew. von B: 0.2232 g Sbst. in 26.35 g Benzol = 0.139° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 307. Gef. 304.

Das Phenyl-α-naphthyl-keton-anil ist schwach basischer Natur. Übergießt man die Substanz mit alkoholischer Salzsäure, so färbt sie sich intensiv gelb und geht langsam in Lösung. Beim Kochen wird die gelbe Lösung bald farblos, indem Spaltung in Anilin und Phenyl-naphthyl-keton erfolgt, welch letzteres auf Wasserzusatz als dickflüssiges Öl abgeschieden wird. Mit wenig Alkohol aufgenommen, fiel es nach einiger Zeit in derben, farblosen Kryställchen aus, die den in der Literatur angegebenen Schmp. 75.5° zeigten.

Versetzt man die salzsaure, alkoholische Lösung des Anils mit Äther bis zur beginnenden Trübung, so beginnt das citronengelbe Chlorhydrat alsbald in zu Büscheln vereinigten, langgestreckten, an den Enden zugespitzten Plättchen auszukrystallisieren; es schmilzt bei 187—188°, gleichgültig ob das Salz der einen oder anderen Form des Anils entstammt.

Bleibt das Salz über Nacht in der Lösung stehen, so findet man an Stelle der gelben farblose Krystalle von Anilinchlorhydrat, indem die Base der oben erwähnten Hydrolyse anheimgefallen ist. Übergießt man das Anilchlorhydrat mit alkoholischem Ammoniak, so erhält man die Base gleich in krystallinem Zustand zurück, und zwar zeigt sie jetzt den niedrigen Schmp. 93°.

Gutes Krystallisationsvermögen zeigt ferner noch das Pikrat des Phenyl-naphthyl-keton-anils. Eine Probe von jeder der beiden Formen des Anils wurde in wenig kaltem Benzol aufgenommen und zu diesen Lösungen überschüssige Pikrinsäure, ebenfalls in Benzollösung, gegeben. Nachdem die Krystallisation durch Reiben angeregt war, erhielten wir in beiden Fällen ein schön kanariengelbes Salz in kleinen, zu Büscheln vereinigten, spießigen Kryställchen. Beide Proben begannen etwas über 160° zu erweichen und schmolzen glatt bei 165°, sind also zweifellos identisch.

0.1631 g Sbst.: 15.9 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{23}H_{17}N, C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. N 10.45. Gef. N 10.87.

Hrn. cand. chem. Fr. Arndt, der auch die Weiterführung der Untersuchung unternommen hat, danken wir für seine Mitwirkung bestens.

407. Siegfried Hilpert und Richard Nacken: Über die Krystallisation von geschmolzenen Bleisilicaten.

(Eingegangen am 15. August 1910.)

Die Beobachtungsmethoden zur Aufstellung von Temperatur-Konzentrations-Diagrammen bei Silicatschmelzen bestanden bisher im wesentlichen in der Messung von Schmelz- und Erstarrungstemperaturen, die stellenweise noch durch die optische und krystallographische Untersuchung unter dem Mikroskop ergänzt wurden. Nun liegen die Verhältnisse für die thermometrische Verfolgung der Krystallisationsvorgänge hier recht ungünstig, namentlich wegen des trägen Verlaufes derselben, dann aber auch wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit der Materialien. Maßgebend für die Gestaltung der Abkühlungskurven, welche die Grundlagen zur Aufstellung des Temperatur-Konzentrations-Diagrammes bilden, sind die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit (*KG*) und das spontane Krystallisationsvermögen (*KV*). Beide Größen sind, wie Tammann an einer großen Zahl organischer Präparate experimentell gezeigt hat, charakteristische Eigenschaften der Stoffe [1]). Es war also sehr wahrscheinlich, daß die Feststellung derselben für die Bewertung der Abkühlungskurven wichtige Anhaltspunkte bieten würde.

Als Untersuchungsmaterial benutzten wir die Bleisilicate, auf deren geringe *KG* und *KV* schon bei einer früheren Untersuchung [2]) hingewiesen worden ist. Es zeigte sich bald, daß die Berücksichtigung dieser Eigenschaften eine wertvolle Ergänzung der thermometrischen Methode ist, denn die Verhältnisse liegen weitaus komplizierter, als es nach den ersten Untersuchungen der Fall zu sein schien. Es ist sehr wahrscheinlich, daß außer *o*- und *m*-Silicat, welche durch Maxima der Ausscheidungstemperaturen ausgeprägt sind, noch zwei weitere Verbindungen von der Zusammensetzung $3PbO, 1SiO_2$ und $3PbO, 2SiO_2$ existieren, deren erste scheinbar dem Eutektikum zwischen Bleioxyd und dem *o*-Silicat entspricht, während die zweite in derselben Weise zwischen *o*- und *m*-Silicat fällt. Sie ist das einzige Bleisilicat, das als Mineral vorkommt und als solches den Namen Barysilith trägt.

Versuchsanordnung zur Aufnahme der Abkühlungskurven. Die hier zuerst zu berücksichtigende Grundbedingung ist eine gründliche Durchmischung der Schmelzen, die in folgender

[1]) Krystallisieren und Schmelzen, S. 131 u. ff.

[2]) Hilpert und Weiller, diese Berichte **42**, 2969 [1909].

Weise erzielt wurde. Der aus starkem Blech hergestellte Platintiegel (*Pt* in Fig. 1) hatte die Form eines Kegels, während der zum Rühren dienende U-förmige Platinbügel (*R*) in einer Weise gebogen war, daß seine Schenkel annähernd den Tiegelwandungen parallel verliefen, so daß die sich hier festsetzenden Krystalle immer wieder in die Schmelze befördert wurden. Die Lötstelle des Thermoelements (*Th*) war in der Mitte der Schmelze so angeordnet, daß sie von dem Bügel, der etwa 100 Umdrehungen in der Minute machte, nicht berührt werden konnte. Die Erhitzung erfolgte in einem Nickeldraht-Widerstandsofen, dessen Wärmeisolierung für den Zweck der Untersuchung genau abgestimmt war. Die Abkühlungsgeschwindigkeiten sind weiter unten angegeben. Nur durch diese intensive Durchmischung der Schmelzen war es möglich, Saigerungen zu vermeiden, welche die Resultate verschleiern. Das Gewicht der Schmelzen betrug jedesmal 50 g.

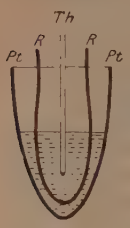


Fig. 1.

Als Material dienten Bleioxyd von Kahlbaum, und staubfein aus Quarz hergestellte Kieselsäure mit 99.92% Kieselsäure. Geringe Korngröße der Kieselsäure ist eine notwendige Vorbedingung für das rasche Zusammenschmelzen der Komponenten. Größere Stücke Kieselsäure lösen sich selbst bei starker Temperaturerhöhung äußerst schwer. Die Körner werden durch kieselsäurereicheres, sehr zähflüssiges Silicat eingekapselt, das auch durch starkes Rühren nicht sofort mit der übrigen Schmelze vermischt werden kann.

Versuchsergebnisse. Orthosilicat, $2PbO, SiO_2$. Der Schmelzfluß blieb beim raschen Abkühlen ohne Rühren und Impfen glasig.

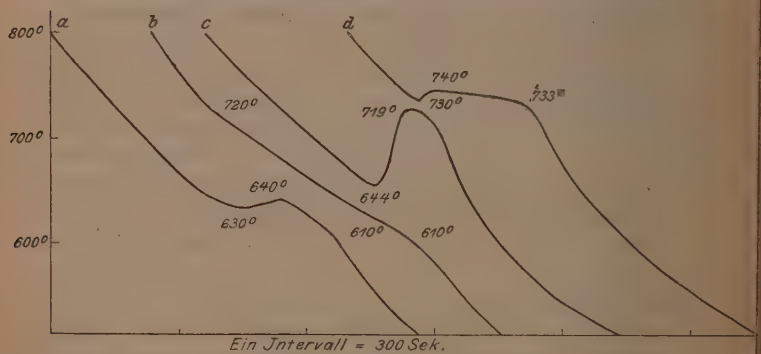


Fig. 2.

Bei langsamer Abkühlung (24° in der Minute) machte sich die spontane Krystallisation bei 630° auf der Abkühlungskurve bemerkbar; sie bewirkte eine kleine Temperaturerhöhung (Fig. 2a). Die ent-

wickelte Wärmemenge war ziemlich bedeutend und das Endprodukt vollkommen krystallisiert. Impfte man ohne zu rühren, so machte sich die Impfwirkung erst mit dem Eintritt der maximalen *KG* bemerkbar (720°), was später durch direkte Bestimmung derselben bestätigt wurde. Die Geschwindigkeit war ohne Rühren aber nicht groß genug, als daß die entwickelte Wärme eine Erhöhung der Temperatur hätte herbeiführen können. Sie bewirkte lediglich eine Verringerung der Abkühlungsgeschwindigkeit auf etwa 16° in der Minute, die bis 610° anhielt.

Ein vollkommen anderes Aussehen erhielt die Kurve beim intensiven Durchrühren. Bei gleicher Abkühlungsgeschwindigkeit machte sich zunächst der Eintritt der spontanen Krystallisation bei nicht wesentlich erhöhter Temperatur (644°) geltend (Fig. 2c). Dann stieg sie jedoch um 70°. Der Grund dafür liegt vermutlich in dem Umstand, daß durch den Rührer nicht nur die Krystallisationswärme verteilt wird, sondern daß auch durch das starke Herumwirbeln der Kerne in der Schmelze eine Vermehrung derselben eintritt. Die Schmelztemperatur wurde jedoch nicht erreicht. Das geschah erst durch vereinigtes Impfen und Rühren. Es resultierte hierbei die Kurve (Fig. 2d), welche bei der Schmelztemperatur eine lange Haltezeit ergibt und den Schluß zuläßt, daß die Krystallisationswärme sehr erheblich ist. Es ist bemerkenswert, daß auch mit Impfen und Rühren eine kleine Unterkühlung sich nicht vermeiden ließ, die sicher im Zusammenhang mit der maximalen *KG* steht. Bei der Krystallisation fand eine starke Kontraktion statt, die sich auch in den spezifischen Gewichten erkennen läßt (amorph 7.08, krystallisiert 7.50).

Metasilicat. Sowohl *KG* wie *KV* waren durch die Steigerung des Kieselsäure-Gehaltes erheblich herabgesetzt. Dagegen hatte die Zähigkeit sehr zugenommen. Im Prinzip entsprachen die Abkühlungskurven den beim *o*-Silicat erhaltenen. Die spontane Krystallisation trat nur bei sehr verringerter Abkühlungsgeschwindigkeit auf. Um sie erkennbar zu machen, mußte dasselbe Temperaturintervall, für das beim *o*-Silicat 15 Minuten genügt hatten, in mindestens einer Stunde durchlaufen werden. Nur mit Impfen und starkem Rühren wurden brauchbare Abkühlungskurven erhalten. Die Erstarrungs- und Schmelztemperatur lag bei 770°.

Versuchsanordnung zur Bestimmung von *KG* und *KV*.

Obschon durch die eben beschriebenen Versuche gewisse Anhaltspunkte für die relative Größe der Krystallisationsgeschwindigkeit wie auch der spontanen Keimbildung gegeben waren, so haben wir doch diese Erscheinungen in einer besonderen Versuchsreihe noch weiter

untersucht. Die Bestimmung der KG führten wir in zwei verschiedenen Anordnungen aus, nämlich in einem sehr langen und schmalen Schiffchen und in dünner breiter Schicht auf einem Platinblech. Damit die Ausstrahlung nicht zu stark wurde, haben wir zur Erhitzung zwei besondere Öfen konstruiert. In Fig. 3 ist der für das Schiffchen bestimmte Ofen in der Aufsicht wiedergegeben. Er bestand aus einer aus 2 Seitenplatten (a) und einer Grundplatte gebildeten Rinne von rechteckigem Querschnitt. Die drei aus feiner Schamotte bestehenden Platten wurden jede für sich mit 1 mm starkem Nickeldraht dicht bewickelt und danach mit Speckstein-Wasserglas-Gemisch beschmiert und zu einer Rinne verkittet. Außerdem war der Boden mit pulvrigem Asbest bedeckt. Die Öffnungen an beiden Seiten wurden mit zwei Schamotteplättchen (b) verschlossen. Die Tiefe des Heizraumes betrug 3 cm, seine Breite 1 cm und seine Länge 15 cm. Das Platinschiffchen war aus dünnem Blech gebogen und besaß einen Querschnitt von 1 qmm und eine Länge von 8 cm. Da es schwierig ist, ein solches Schiffchen auf gleichmäßige Temperatur zu erhitzen, wurde ein prismatischer Nickelblock mit einer Rille versehen, in welche das Schiffchen sorgfältig eingesetzt wurde. Die Bestimmung der KG geschah in der Weise, daß die Zeit bestimmt wurde, in welcher nach dem Impfen der Fortschritt der Krystallisation bis zu einer bestimmten Marke erfolgte. Um dies besser sichtbar zu machen, wurde von oben mit einer starken Lichtquelle beleuchtet.

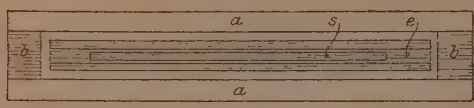


Fig. 3.

Dieser Apparat bewährte sich sehr gut, so lange es sich lediglich um die Bestimmung der KG handelte. Schwieriger war es hingegen, mit seiner Hilfe die Keimbildung zu verfolgen, da sich das Material ohne Deformation des Schiffchens kaum aus demselben entfernen ließ und dann nur grobe, für die mikroskopische Beobachtung ungeeignete Stücke lieferte. Wir bauten daher noch einen zweiten Ofen, welcher die Beobachtung dünner Schichten auf einem Platinblech gestattete. Fig. 4 stellt ihn im Querschnitt dar. Eine 1 qdm große Schamotteplatte wurde mit Nickeldraht bewickelt und mit Asbest-Wasserglas-Gemisch überstrichen. Auf diese wurde ein ebenso mit Heizung versehener, 10 cm hoher Porzellanzylinder (c) aufgesetzt. Wie aus der Figur ersichtlich ist, war derselbe oben etwas enger als unten. Das mit

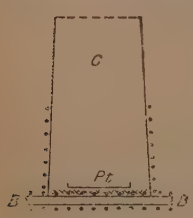


Fig. 4.

erhabenem Rand versehene Platinblech (*Pt*) lag auf der mit Asbest bedeckten Grundplatte. Die Temperatur wurde mit einem dünndrähtigen Thermoelement gemessen, um den Wärmeabfluß möglichst klein zu machen. Die von den Wänden ausstrahlende Wärme bewirkte, daß die Oberfläche der auf dem Platinblech befindlichen Substanz auf der allgemeinen Temperatur des Ofens erhalten, und daß auch der Wärmeabfluß durch das Thermoelement unmerklich wurde. Oben war der Heizraum mit einer Glimmerplatte abgedeckt. Der Ofen wurde in einen größeren Hohlzylinder aus Schamotte eingebaut und der Zwischenraum mit Asbestfasern ausgefüllt. Die Substanz wurde auf dem Platinblech in einer Schichtdicke von 0.5 mm eingeschmolzen, wobei ihre Oberfläche etwa 2—3 qcm betrug. Dann wurde das Thermoelement in der Weise eingesetzt, daß die Lötstelle sich in direkter Berührung mit der Schmelze befand, während die kreisförmig gebogenen, benachbarten Teile der Drähte etwa 2 cm weit direkt über der Oberfläche verliefen. Zur Einführung des Impfkeims diente ein an bestimmter Stelle eingesetztes Porzellanrohr, das dicht über der Schmelze endigte. Wir verfuhren hier in derselben Weise, wie oben beschrieben, indem wir die Zeit bestimmten, welche der Fortschritt der Krystallisation bis zu einem auf dem Blech eingeritzten Kreis in Anspruch nahm. Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse deckten sich vollkommen mit den im Schiffchen beobachteten. Zur Bestimmung der Keimbildung wurde die Substanz bei der gewählten Temperatur eine gemessene Zeit erhitzt, dann rasch aus dem Ofen entfernt und mikroskopisch untersucht.

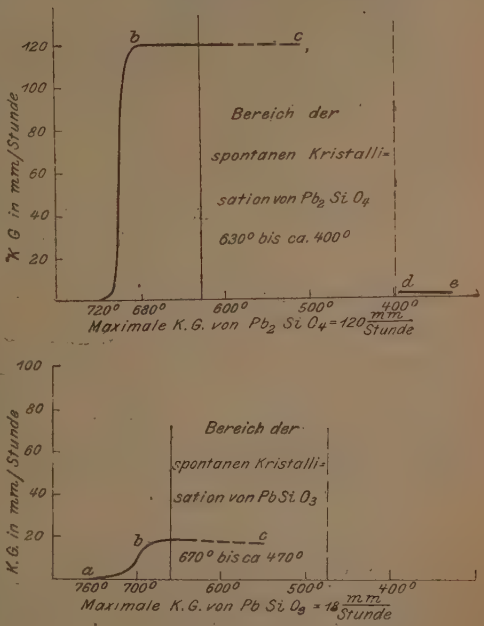


Fig. 5.

Ergebnisse.

Orthosilicat. Die Resultate sind aus dem Diagramm in Fig. 5 zu ersehen. Auf der Abszisse sind die Tem-

peraturen, auf der Ordinate die *KG* pro Stunde eingetragen. Die *KG* wurde erst etwa 20° unter dem Schmelzpunkt bemerkbar, stieg dann allerdings schnell auf den Maximalwert von 120 mm in 1 Stunde, der über ein langes Intervall konstant blieb. Bei 630° wurde die Beobachtung durch die plötzlich einsetzende spontane Bildung der Keime gestört, deren Zahl zu groß war, als daß sie hätten gezählt werden können. Aus diesem Grund ließ sich auch ihr Maximum nicht genau bestimmen. Allem Anschein nach liegt es bei ca. 500°. Unterhalb dieser Temperatur nahm die Keimbildung wieder stark ab, um bei 400° sehr gering zu werden. Daher war es möglich, hier wieder die *KG* zu verfolgen, die trotz der starken Unterkühlung von 340° unter dem eigentlichen Schmelzpunkt noch 1 mm pro Stunde betrug. Das Glas war bei dieser tiefen Temperatur keineswegs ganz starr. Kleine Risse verschwanden, und das Thermoelement drang in die Schmelze ein. Die wirkliche untere Grenze der Keimbildung ließ sich kaum bestimmen; denn bei längerem Exponieren auch unter 400° traten Keime auf, die unter dem Mikroskop als unvollkommen ausgebildete Krystalle mit Doppelbrechung erkennbar waren. Das Entwickeln bei höherer Temperatur ließ sich nicht durchführen, ohne starke Neubildung zu erhalten.

Metasilicat. Hier stieg die *KG* langsamer an als beim *o*-Silicat und erreichte ihr Maximum erst 100° unter dem Schmelzpunkt mit 18 mm pro Stunde. Etwas tiefer begann auch schon die Keimbildung, deren Maximum aus den beim *o*-Silicat erörterten Gründen nicht zu bestimmen war. Kernbildung ließ sich noch bei 470° nachweisen. Die *KG* war hier jedoch so gering, daß die Kerne in ganz mikroskopischen Dimensionen blieben und doppelbrechende Krystallite bildeten. Auch hier war das Entwickeln der Keime unmöglich.

Schmelzdiagramm zwischen Bleioxyd und Blei-*m*-silicat.

Nachdem nun *o*- und *m*-Silicat als einheitliche Substanzen erkannt waren, wurde das Schmelzdiagramm nochmals mit Hilfe des oben beschriebenen Apparates unter starkem Rühren aufgenommen. Die Resultate sind in Fig. 6 veranschaulicht. Das System ist zunächst mit dem *m*-Silicat abgeschlossen. Das *o*-Silicat tritt bei dieser Versuchsanordnung als ausgesprochenes Maximum bei *D* auf[1]). Die in der Nähe der Verbindungen liegenden Schmelzen gaben Abkühlungen von

[1]) Auf Grund der Erscheinungen beim Erhitzen hatte es nicht nachgewiesen werden können, vergl. Hilpert und Weiller loc. cit. Dagegen haben Cooper, Shaw und Loomis aus thermischen Erhitzungskurven ein Schmelzpunktsmaximum gefolgert. Vergl. diese Berichte **42**, 3993 [1909].

normaler Gestalt, anders dagegen die relativ niedrig schmelzenden Gemische, den Punkten *C* und *F* entsprechend, die bei oberflächlicher

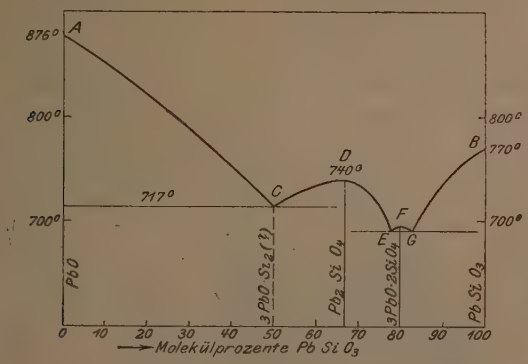


Fig. 6.

Betrachtung leicht für Eutektika gehalten werden könnten. Es erschien zunächst auffällig, daß beide den einfachen molekularen Verhältnissen $3PbO, 1SiO_2$ und $3PbO, 2SiO_2$ entsprachen. Am stärksten waren die Abweichungen von der normalen Kurve eines Eutektikums bei der Schmelze $3PbO, 2SiO_2$. Sie zeigten im allgemeinen 2 Knicke und einen Haltepunkt. Fig. 7 gibt zwei solcher Kurven wieder, die

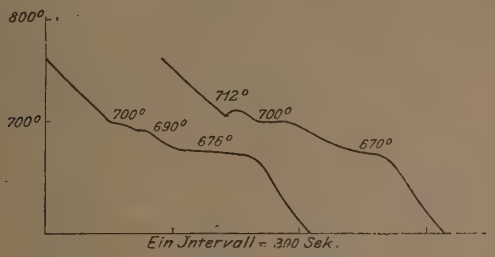


Fig. 7.

hinter einander an demselben Gemisch aufgenommen wurden. Es war jedoch bei den zahlreichen Versuchen nicht möglich, auch nur zwei übereinstimmende Kurven zu erhalten. Die Resultate deuten auf das Auftreten einer leicht dissoziierbaren Verbindung eines pseudoternären Systems hin, wie sie auch bei Metallen beobachtet worden sind. Die eingehende Erörterung soll an anderer Stelle erfolgen. Auf thermischem Wege sind weitere Ergebnisse nicht zu erwarten. Ähnlich verhielt sich die Schmelze *C*. Wir führten daher die weitere Unter-

suchung mit Hilfe der *KG* und *KV*, sowie genauer Beobachtung der Keime und Dünnschliffe aus.

Die Schmelze $3PbO, 2SiO_2$ entsprach in ihrem Verhalten am meisten dem *m*-Silicat. Die maximale *KG* von 20 mm pro Stunde trat dicht unter dem Schmelzpunkt bei 690° auf, während sich die Keimbildung schon bei 680° sehr stark bemerkbar machte. Beim Erwärmen der glasig erstarrten Schmelze begann sie bei 450°. Unter dem Mikroskop erwiesen sich die Kerne als sphärolithische Aggregate. Ein fast sicheres Kriterium für das Auftreten einer neuen Verbindung ist die Tatsache, daß bei den Krystallen der Charakter der Doppelbrechung bezüglich zur Längserstreckung dem *o*- und *m*-Silicat entgegengesetzt ist. Es ist also anzunehmen, daß die Verbindung im Diagramm, wie auch schon eingezeichnet, als kleines Maximum erscheint, das jedoch thermisch wegen der geringen Temperaturdifferenzen nicht nachweisbar ist.

Weniger positive Ergebnisse lieferte die Untersuchung der Schmelze $3PbO, 1SiO_2$. Einen wesentlichen Anhaltspunkt für das Auftreten einer Verbindung lieferte das Verschwinden des Bleioxyds bei der Untersuchung der Dünnschliffe. Es krystallisiert in dünnen Blättchen, die, je nachdem der Schliff geführt war, sich als Nadeln oder Flächen erkennen ließen. Die Nadeln nahmen in der Zahl mit dem Kieselsäuregehalt stark ab und waren noch in unmittelbarer Nähe des Punktes *C* zu erkennen, verschwanden aber bei diesem völlig.

Bei der Beurteilung dieser Resultate muß man berücksichtigen, daß die Molekulargewichte beider Komponenten sehr weit auseinander liegen. Die Schmelze $3PbO, 1SiO_2$ enthält 91.8% PbO, $2PbO, 1SiO_2$ 88.3% PbO, $3PbO, 2SiO_2$ 84.8% PbO und $1PbO, SiO_2$ 78.8% PbO. Es ist fast unmöglich, hier durch Zusammenschmelzen der Komponenten genau das beabsichtigte Verhältnis zu treffen, und die Verdampfung des Bleioxyds ist beim Schmelzen unvermeidbar. Eine geringe gewichtsprozentische Abweichung macht sich molekularprozentisch naturgemäß sehr stark geltend.

Wir versuchten noch, durch Bestimmung der Dichten weitere Ergebnisse zu erzielen, jedoch ohne Erfolg. Sie lagen durchweg auf einer geraden Linie zwischen Bleioxyd und Blei-*m*-silicat. Für den Barysilith ist 6.5—6.7 angegeben, während wir bei 30° 6.89 (ber. auf Wasser von 30°) fanden. Die Differenz ist dem Mangangehalt des Minerals zuzuschreiben.

Zum Schluß wollen wir noch auf folgende Punkte hinweisen: Es hat sich ergeben, daß bei früheren Untersuchungen erstarrte Schmelzen als eutektische Gemenge angesprochen wurden, die sich nachträglich als durch sehr kleine Maxima charakterisierte Verbindungen erwiesen haben. Aufmerksam wurde man dadurch, daß sie

einfachen, molekularen Verhältnissen entsprachen. Dasselbe wurde oben bei Bleisilicaten festgestellt, und bei einer Durchsicht der Literatur erkennt man sofort, daß dieser Fall nicht vereinzelt, sondern sogar häufig vorkommt. Zu diesen Verbindungen gehören das Calcium-*m*-ferrit[1]) und das Calciumaluminat $5\,CaO, 3\,Al_2O_3$[2]). Bei der geringfügigen Erhebung der Schmelztemperaturen liegen natürlich die eutektischen Linien zu beiden Seiten der Verbindung auf annähernd gleicher Höhe. Dasselbe beobachtet man aber auch in Fällen, in denen sich die Verbindungen durch wohldefinierte Maxima auszeichnen. Bei den Bleisilicaten sind die Temperaturen für die eutektische Krystallisation nur wenig von einander verschieden, und bei den Calciumsilicaten laufen eutektische Horizontalen sowie auch die Umwandlungen durch beinahe das ganze Diagramm hindurch auf gleicher Höhe fort. Nimmt man an, daß die Kieselsäure sich gegen den Kalk nicht anders verhält als gegen Bleioxyd, so ist das System CaO, SiO_2 trotz der ausgezeichneten Arbeit des Carnegie-Instituts[3]) doch noch nicht vollkommen abgeschlossen. Dabei muß man in Betracht ziehen, daß bei den Calciumsilicaten die Schmelztemperaturen so hoch liegen, daß mit unseren jetzigen Hilfsmitteln exakte Arbeiten noch unmöglich sind. Hier wurden lediglich *o*- und *m*-Silicat aufgefunden. Besonders interessant wäre es, wenn die Verbindung $3\,CaO, SiO_2$, die Le Chatelier früher als Träger der hydraulischen Eigenschaften im Zement annahm, doch existieren sollte. Jedenfalls muß darauf hingewiesen werden, daß man bei Oxyden und Silicaten den Verlauf der eutektischen Linien nur mit sehr großer Vorsicht zur Abgrenzung des Bereichs der einzelnen Verbindungen benutzen darf.

Berlin, Eisenhüttenmännisches Laboratorium der Technischen Hochschule und mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 4588 [1909].

[2]) Amer. Journ. of Science **1909**, Oktoberheft.

[3]) Vergl. Tschermaks mineralog.-petrograph. Mitteilungen **26** (N. F.), 169 [1907].

408. Gustav Heller und Walter Tischner: Über anomale Benzoylierungsprodukte.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie, Leipzig.]

(Eingegangen am 3. August 1910.)

Vor längerer Zeit haben G. Heller und Fiesselmann gefunden, daß beim Benzoylieren der *o,o*-Diamido-diphenylmethan-dicarbonsäure in Pyridinlösung nicht das normale Dibenzoylderivat, sondern eine um 2 Mol. Wasser ärmere Verbindung entsteht, und es zeigte sich dann, daß unter denselben Bedingungen Anthranilsäure in analoger Weise in Benzoyl-anthranil übergeht[1]). (Wie sich jetzt fand, bildet sich die gleiche Substanz auch beim Benzoylieren in Sodalösung in befriedigender Ausbeute.)

---

[1]) Ann. d. Chem. **324**, 133. In seinen »Untersuchungen über lactonähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren« (Journ. f. prakt. Chem. [2] **80**, 521) kommt E. Mohr zu der Ansicht, daß dem Acetyl-anthranil die Metoxazin-Gruppierung zukomme, die jetzt auch von E. Bamberger angenommen wird (diese Berichte **42**, 1652 [1910]). Begründet wird diese Anschauung damit, daß die Acylanthranile leichter durch Essigsäureanhydrid sich aus den Acyl-anthranilsäuren bilden, als die Acylierung des Anthranils selbst erfolgt, und daß ferner die Hydrolysierung der Acyl-anthranile zu den zugrunde liegenden Säuren keine Schwierigkeiten bereitet, während das Anthranil selbst gegen Wasser sehr indifferent ist.

Zu meinen an anderer Stelle gemachten Ausführungen (Journ. f. prakt. Chem. [2] **80**, 330) ist noch Folgendes hinzuzusetzen: Was das erste Mohrsche Argument betrifft, so möchte ich wiederholt darauf hinweisen, daß im Verhalten des Anthranils und Isatins manche Ähnlichkeiten vorhanden sind (vergl. diese Berichte **36**, 2762 [1903]); letzteres ist ebenfalls nicht leicht acylierbar (loc. cit.), und die Benzoyl-isatinsäure geht nach der Beobachtung von Schotten (diese Berichte **24**, 774 [1891]) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Benzoyl-isatin über. Nun ist aber für das Acetyl-isatin die gebräuchliche Formel so sicher bewiesen, daß sie einer weiteren Diskussion nicht bedarf. — Es sei nur noch darauf hingewiesen, daß Isatin 2 isomere Phenylhydrazone (G. Heller, diese Berichte **40**, 1298 [1907]; **42**, 479 [1909]) und 1 Osazon liefert, und daß Acetyl-isatin ein Dioxim gibt (Schunck und Marchlewski, diese Berichte **29**, 203 [1896]. — Außerdem würde eine Metoxazin-Gruppierung in diesem Falle die Kombination eines Benzolkerns mit einem 7-gliedrigen Ring bedeuten, wofür eine Analogie nicht vorhanden ist.

Es liegt somit kein Grund vor, den Acyl-anthranilen die analoge Formel nicht zuzuerteilen. Daß sie sich leichter hydrolysieren als das Anthranil, ist doch wohl durch die Veränderung der Stabilität des Ringes infolge des Eintritts der Acylreste erklärt. Selbstverständlich hat jedes cyclische System seine besonderen Eigenschaften, und es kann deshalb nicht befremden, daß

Eine weitere Anomalie wurde von G. Heller bei der Benzoylierung des Indigos in Pyridin beobachtet, wobei unter Reduktion Tetrabenzoyl-indigweiß entstand[1]). Hierher gehört auch die Beobachtung von Scholl und Berblinger[2]), daß Benzoylchlorid auf Indanthren bei Gegenwart von Chinolin Tetrabenzoyl-tetrahydro-indanthren liefert. Es ist nicht sicher, ob die Basen hierbei eine Oxydation erfahren, denn beim Indigo verläuft die Reaktion nicht glatt, und außerdem gibt es andere Fälle von Acylierungen ohne Basen, die ebenfalls unter Reduktion verlaufen (Übergang von Chloranil in Tetrachlorhydrochinon-diacetat).

Umso überraschender war es, als wir vor einiger Zeit fanden, daß in gewissen Fällen Pyridin bei der Benzoylierung in das Molekül eintritt. Angeregt durch das oben erwähnte Verhalten der Anthranilsäure, haben wir untersucht, wie *p*-Amido-benzoesäure sich unter den gleichen Bedingungen verhält, und fanden, daß in Pyridinlösung fast ausschließlich eine Substanz entsteht, die 1 Mol. Pyridin auf 2 Mol. Benzoylamidosäure in fester Bindung enthält. Das gleiche war bei der *m*-Amido-benzoesäure und *p*-Amido-phenylessigsäure der Fall, doch entstanden hier die normalen Benzoylierungsprodukte nebenher.

Speziell das Derivat der *p*-Amidobenzoesäure war ausgezeichnet durch die außerordentliche Schwerlöslichkeit der Alkalisalze, aus denen die pyridinhaltige Substanz auch nach dem Durchleiten von Wasserdampf durch die stark alkalische Lösung unverändert wiedergewonnen werden konnte.

Im Gegensatz hierzu entsteht bei der Benzoylierung der *o*-Amidozimtsäure in Pyridin ein — nur schwer krystallinisch zu erhaltendes —

---

das Acetyl-isatin zwar leicht durch Alkali aufgespalten wird, beim Erhitzen mit Wasser aber Isatin zurückbildet.

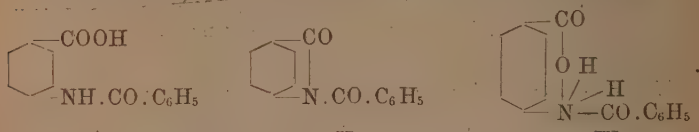
Hr. Mohr sagt ferner, »wenn den Acyl-anthranilen die Lactamformel zukommt, müssen die analogen inneren Anhydride der Benzal-hippursäure usw. einen 3-gliedrigen Lactamring enthalten.« Abgesehen davon, daß diese Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, sei darauf hingewiesen, daß ähnliche Fälle schon beobachtet worden sind. Hierher gehört das Lactimid, doch ist dieses nach kryoskopischen Bestimmungen von Richardson und Adams (Amer. Chem. Journ. **20**, 129) bimolekular.

Wenn nun auch meiner Ansicht nach die Konstitution der hierher gehörigen Substanzen aus der Fettreihe nicht notwendig den aromatischen Verbindungen analog zu sein braucht, so darf doch jedenfalls die Molekulargröße nicht außer acht bleiben, ein Punkt, auf den Hr. Mohr keine Rücksicht genommen zu haben scheint.

[1]) Diese Berichte **36**, 2764 [1903]. [2]) Diese Berichte **40**, 395 [1907].

Produkt, das Pyridin locker gebunden enthält und es beim Kochen mit verdünnter Lauge leicht abgibt.

Eine andere bemerkenswerte Erscheinung wurde beim Erhitzen der normalen Benzoyl-*p*-amidobenzoesäure mit Essigsäureanhydrid beobachtet. Dabei lagert sich die Substanz in eine isomere Form um, die ihren Eigenschaften nach ein Zwischenprodukt der benzoylierten Säure (I) und ihres nicht bekannten inneren Anhydrids (II) ist.



I. II. III.

Will man für die Verbindung eine Formel aufstellen, so kommt das Symbol III in Betracht, welches der Eigenschaft gerecht wird, daß die Substanz bei kurzem Kochen mit Soda nicht, sondern erst allmählich, schneller von Natronlauge unter Rückbildung von Benzoylamido-benzoesäure gelöst wird, daß also eine Ringbildung zwischen Carbonyl- und Acylamidogruppe vorliegen muß. Wir schlagen allgemein für solche Verbindungen den Namen »Cycloide« vor und bezeichnen die vorliegende als *p*-Benzoylamido-benzoesäure-cycloid. Die Substanz enthält zunächst Krystall-Essigsäureanhydrid in recht fester Bindung, das vollständig nicht durch Umkrystallisieren, sondern erst durch Erhitzen auf 150° entfernt wird.

Es sei daran erinnert, daß O. Hinsberg[1]) *p*-Acetamino- und *p*-Benzoylamino-thiophenol in je 2 Modifikationen erhalten hat. Der Autor zieht eine cycloide Form in Betracht; da aber die eine Modifikation gelb ist, scheint die Isomerie anderer Art zu sein.

Die *p*-Acetamino-benzoesäure verhält sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid anders; sie geht dabei in Bis-*p*.*p*-diacetamino-benzoesäure-anhydrid über; vergl. das entsprechende Derivat der *o*-Aminozimtsäure[2]).

Schließlich sei noch auf anomale Benzoylierungsprodukte hingewiesen, die G. Heller und S. Aschkenasi[3]) aus der *p*,*p*-Diamido-diphenylessigsäure und deren Homologen in Pyridinlösung erhielten; sie erwiesen sich als Anhydride von Monobenzoylverbindungen, wurden aber nicht näher untersucht.

---

[1]) Diese Berichte **39**, 2431 [1906]; **43**, 651 [1910].
[2]) Diese Berichte **43**, 1920 [1910].
[3]) Ann. d. Chem. Wird demnächst veröffentlicht.

Benzoylierung der *p*-Amido-benzoesäure (*p*-Benzoylamido-benzoesäure-Pyridin).

4.2 g *p*-Amidobenzoesäure wurden in 30 g Pyridin gelöst, 4.8 g Benzoylchlorid unter Kühlung zugegeben und bis zum anderen Tage stehen gelassen. Die Masse ist dann meist zum Krystallbrei erstarrt; sie wird mit sehr wenig Wasser durchgerührt, dann sofort filtriert (da beim Stehen oder auf Zugabe von mehr Wasser ein unreines, amorphes Produkt ausfällt) und mit Pyridin, hierauf mit Wasser gewaschen. Lösungsmittel nehmen den Körper nur sehr schwierig auf; für die Analyse wurde aus sehr viel Eisessig umkrystallisiert, wobei feine Nadeln erhalten wurden, die bei 340° noch nicht schmelzen.

0.0828 g Sbst.: 0.2130 g CO_2, 0.0375 g H_2O. — 0.1311 g Sbst.: 8.7 ccm N (19°, 740 mm).

$2\,C_{14}H_{11}O_3N + C_5H_5N = C_{33}H_{27}O_6N_3$. Ber. C 70.55, H 4.85, N 7.49.
Gef. » 70.16, » 5.07, » 7.55.

Sehr schwer löslich sind auch die Alkalisalze der Substanz, das Natrium- noch mehr als das Kaliumsalz; ersteres scheidet sich aus heißer Lösung in charakteristischen, perlmutterglänzenden Schlieren ab. Für die feste Bindung des Pyridins spricht die Tatsache, daß nach dem Durchleiten von Wasserdampf durch die stark alkalische Lösung beim Ansäuern die Substanz unverändert wieder gewonnen wurde. Auch tritt beim Lösen von *p*-Benzoylamino-benzoesäure in Pyridin keine Reaktion ein, verdünnte Salzsäure fällt die unveränderte Säure aus.

Dagegen läßt sich das Pyridin beim Erhitzen der Verbindung mit der 20-fachen Menge Salzsäure im Rohr auf 170° abspalten. Es tritt hierbei fast vollständige Wasserlöslichkeit ein (schwacher Druck); nach dem Eindampfen scheidet sich ein salzsaures Salz ab (Filtrat A), das durch Schütteln seiner wäßrigen Lösung mit Essigsäureanhydrid in Acetyl-*p*-amidobenzoesäure übergeführt wird. Filtrat A enthielt im wesentlichen Anilin, wie sich durch Bildung von Acetanilid ergab.

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf *p*-Amidobenzoesäure gab unter den obigen Bedingungen nur die normale Acylverbindung vom Schmp. 253—254°, die durch Oxydation von Acet-*p*-toluid schon von A. W. Hofmann[1]) dargestellt worden ist. Ferner lieferte die Benzoylierung in Chinolin und in Dimethylanilin nur die normale *p*-Benzoylamido-benzoesäure, die zuerst von Brückner[2]) durch Oxydation von Benzoyl-*p*-toluid erhalten wurde; Schmp. 278°. Dieselbe Verbin-

---

[1]) Diese Berichte **9**, 1302 [1876]. A. Kaiser, diese Berichte **18**, 2943 [1885].

[2]) Ann. d. Chem. **205**, 127.

dung läßt sich auch bequem nach Schotten-Baumann darstellen und krystallisiert aus Alkohol.

m-Benzoylamido-benzoesäure-Pyridin.

Bei der obigen Darstellung in Pyridin scheidet sich das Derivat der *meta*-Säure erst auf Zusatz von verdünnter Salzsäure aus, worauf das Präparat bald krystallinisch wird. Dieses Rohprodukt besteht zu $^2/_3$ aus normaler *m*-Benzoylamido-benzoesäure; es wird mit soviel Aceton erhitzt, daß $^1/_4$—$^1/_3$ ungelöst bleibt (Filtrat B). Der Rückstand wird nochmals mit wenig Aceton ausgekocht und dann aus Eisessig krystallisiert. Auch diese Substanz schmilzt sehr hoch; in Alkali ist sie leicht löslich und hat dieselbe Zusammensetzung wie das Derivat der *para*-Säure.

0.1549 g Sbst.: 10.3 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{33}H_{27}O_6N_3$. Ber. N 7.49. Gef. N 7.52.

Das Filtrat B gab nach dem Konzentrieren und Umkrystallisieren die normale Benzoylverbindung.

Benzoylierung der *p*-Amido-phenylessigsäure.

3 g *p*-Amidophenylessigsäure wurden in der 8-fachen Menge Pyridin gelöst, 3.2 g Benzoylchlorid zugegeben und am anderen Tage das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure ausgeschieden. Es besteht aus 2 Substanzen, die durch Behandeln mit verdünnter Sodalösung getrennt werden. Das Ungelöste (Filtrat C) wurde durch 2-maliges Umkrystallisieren aus der 160-fachen Menge Eisessig gereinigt. Das *p*-Benzoylamido-phenylessigsäure-Pyridin wurde so in krystallinischen Körnern erhalten, die sich oberhalb 240° allmählich zersetzen. Ausbeute 1.8 g. Von Soda wird die Substanz schwierig, von Natronlauge leicht gelöst.

0.1432 g Sbst.: 9.3 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{35}H_{31}O_6N_3$. Ber. N 7.13. Gef. N 7.51.

Das Filtrat C gibt beim Ansäuern *p*-Benzoylamido-phenylessigsäure. Die Substanz löst sich schwer in Benzol und Chloroform und krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder Aceton in feinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 198°.

0.1594 g Sbst.: 7.7 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$. Ber. N 5.49. Gef. N 5.60.

p-Benzoylamido-benzoesäure-cycloid.

p-Benzoyl-amidobenzoesäure wird mit der 6-fachen Menge Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert die neue Substanz aus; sie wird filtriert und mit Essigsäureanhydrid ge-

waschen. Sie ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin und krystallisiert aus heißem Toluol in farblosen, mikroskopischen Nadelbüscheln mit Essigsäureanhydrid.

Das Anhydrid konnte weder durch 24-stündiges Stehenlassen der Substanz mit Sodalösung, noch durch andere Krystallisationsmittel entfernt werden. So wurde die Verbindung auch aus Chloroform durch Zusatz von Ligroin krystallisiert und bildete dann ein mikrokrystallines Pulver; ließ man sie dann nochmals aus heißem Benzol sich abscheiden, so resultierten feine Nadeln. Die Analysen dieser Produkte gaben keine ganz konstante Zusammensetzung, entsprechend einem Gehalt von $^1/_4$—$^1/_2$ Mol. Essigsäureanhydrid. Dieses beginnt von ca. 125° ab zu entweichen, doch tritt erst gegen 150° Gewichtskonstanz ein. Bei langsamem Trocknen erleidet die Substanz keine Formveränderung; sie sintert dann gegen 265°, wird aber wieder fest und zersetzt sich langsam erst bei viel höherer Temperatur. Der anhydridhaltige Körper erweicht gegen 150—155°, wird wieder fest und schmilzt dann gegen 240° zum zweiten Male.

Die Analysen sind mit Produkten verschiedener Darstellung ausgeführt.

I. Anhydridhaltige Substanz. 0.1503 g Sbst.: 0.3735 g CO_2, 0.0642 g H_2O. — 0.1606 g Sbst.: 0.4000 g CO_2, 0.0713 g H_2O. — 0.1126 g Sbst.: 5.1 ccm N (16°, 750 mm).

$4\,C_{14}H_{11}O_3N + C_4H_6O_3$. Ber. C 67.51, H 4.73, N 5.27.
Gef. » 67.77, 67.93, » 4.78, 4.97, » 5.28.

0.1564 g Sbst.: 0.0256 g Essigsäureanhydrid[1]), 0.1660 g Sbst.: 0.0253 g Anhydrid.

$2\,C_{14}H_{11}O_3N + C_4H_6O_3$. Ber. $C_4H_6O_3$ 17.46. Gef. $C_4H_6O_3$ 16.37, 15.23.

II. Getrocknete Substanz. Weiter umkrystallisieren ließ sich diese nicht; sie löst sich sehr schwer und lagert sich dabei in die normale Benzoylamino-benzoesäure um.

---

[1]) Der Nachweis des Essigsäureanhydrids wurde in folgender Weise geführt, die für ähnliche Fälle empfohlen werden kann, um so mehr, als wir eine bequeme Methode zur Identifizierung kleiner Mengen in der Literatur nicht zu finden vermochten. Ein $^1/_2$—$^3/_4$ cm weites Glasrohr wurde zu einem doppelten U gebogen, etwa 0.2 g Substanz in die eine Biegung eingefüllt, an dieser Seite das Rohr abgeschmolzen, im Ölbade langsam auf 155° erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur gehalten. Die andere Hälfte des Apparates tauchte in eine Kältemischung und enthielt nach Beendigung des Versuches das abdestillierte Anhydrid, das sich nach dem Durchschneiden des Rohres schon durch den Geruch zu erkennen gab. Das Kondensat wurde nun mit ca. 2 ccm einer *p*-Amidobenzoesäurelösung durchgeschüttelt, die aus der Amidosäure unter Zusatz von 20 Teilen Wasser und möglichst wenig Salzsäure dargestellt war. Die Flüssigkeit wurde in ein Kölbchen gegossen und

0.1310 g Sbst.: 0.3339 g CO_2, 0.0552 g H_2O. — 0.1297 g Sbst.: 0.3328 g CO_2, 0.0580 g H_2O. — 0.1315 g Sbst.: 6.7 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N$. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81.
Gef. » 69.52, 69.98, » 4.70, 5.00, » 5.86.

Molekulargewichtsbestimmungen lieferten keine genauen Zahlen, ließen aber keinen Zweifel über die monomolekulare Beschaffenheit.

Das anhydridhaltige Cycloid wird durch kurzes Aufkochen mit Sodalösung nicht aufgenommen, sondern erst allmählich, von verdünnter Natronlauge dagegen schon bei mäßiger Wärme leicht; beim Ansäuern scheidet sich *p*-Benzoylamino-benzoesäure vom Schmp. 278° aus, die in Toluol in der Hitze nur spurenweise löslich ist. Das getrocknete Cycloid wird auch von Natronlauge in der Wärme nur langsam gelöst unter Rückbildung der Säure. Durch Zusatz von Wasser zur heißen Eisessiglösung wird ebenfalls die ursprüngliche Säure regeneriert. Die Abspaltung von Wasser durch Schmelzen der Verbindung bei 240° lieferte kein durchsichtiges Resultat; das erhaltene Produkt war in Lösungsmitteln und Alkali ganz unlöslich. Durch Erhitzen des Cycloids mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 175° entstand *p*-Acetylamido-benzoesäure.

Bei einstündiger Einwirkung der 10-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf *p*-Benzoylamino-benzoesäure bei Wasserbad-Temperatur erfolgt — im Gegensatz zur Benzoyl-anthranilsäure — keine Kondensation, sondern größtenteils Abspaltung von Benzoesäure. Auch das Cycloid löst sich nach der gleichen Behandlung fast vollständig in Soda.

Eine dem Cycloid ähnliche Substanz bildete sich durch Erhitzen von *p*-Benzoylamino-phenylessigsäure mit Essigsäureanhydrid, doch wurde sie wegen schwieriger Reinigung nicht näher untersucht.

Bis-*p*,*p*-diacetaminobenzoesäure-anhydrid,

$$(CH_3CO)_2N.\langle\bigcirc\rangle.CO.O.OC.\langle\bigcirc\rangle.N(COCH_3)_2.$$

1 g Acetaminobenzoesäure wurde mit 6 g Essigsäureanhydrid 1 Stunde unter Rückfluß gekocht und das überschüssige Anhydrid dann in einer Schale auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand blieb

---

nach 2 Minuten mit einigen Tropfen Natriumacetat versetzt, worauf beim Reiben und Abkühlen die Krystallisation begann. Nach mehreren Stunden säuerte man wieder mit Salzsäure an und filtrierte die Krystalle ab. Sie zeigten den Schmp. 253—254° der *p*-Acetamino-benzoesäure. — Die Methode würde sich wahrscheinlich auch zum quantitativen Nachweis des Essigsäureanhydrids eignen. — Übrigens scheint hier zum ersten Male Essigsäureanhydrid als Krystallösungsmittel beobachtet worden zu sein.

nach dem Erkalten mit Wasser und verdünnter Sodalösung so lange stehen, bis er hart und krystallinisch geworden war.

Die Substanz ist in Toluol, Essigester, Chloroform und Ligroin schwer löslich; leichter löst sie sich in Aceton und heißem Alkohol, nimmt aber dabei Wasser auf. Umkrystallisiert wird sie aus Eisessig, der mit Essigsäureanhydrid aufgekocht ist und bildet dann mikroskopische Nädelchen, welche denselben Schmelzpunkt zeigen wie *p*-Acetamino-benzoesäure, 253—254°.

0.1530 g Sbst.: 0.3511 g CO_2, 0.0685 g H_2O. — 0.1011 g Sbst.: 7.3 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{22}H_{20}O_7N_2$. Ber. C 62.23, H 4.73, N 6.61.
Gef. » 62.59, » 5.01, » 6.65.

Die Verbindung löst sich beim Erwärmen mit Soda erst allmählich, leichter mit Natronlauge unter Bildung von *p*-Acetamino-benzoesäure. Die freie Diacetaminobenzoesäure in der Weise darzustellen, wie die *o*-Diacetaminozimtsäure, gelang nicht.

---

409. Gustav Heller und Apostolos Sourlis: Über ein beständiges primäres Nitrosamin.

[Mitteilung aus dem Labor. f. angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 3. August 1910.)

Wir haben die Beobachtung gemacht, daß das 4-Amino-6-nitro-resorcin bei der Einwirkung von salpetriger Säure in verdünnter, salzsaurer Lösung zwei Nitrosogruppen aufnimmt, von denen die eine sich als Chinonoxim wiederfindet, die andere aber in die Aminogruppe eintritt. Da die Substanz keine Halogenwasserstoffsäure gebunden enthält, so kann es sich dem Stickstoffgehalte zufolge nur um ein Antidiazohydrat oder ein primäres Nitrosamin handeln. (Ein Diazooxyd würde 2.1 % Stickstoff mehr enthalten.) Bemerkenswert ist die außerordentliche Beständigkeit der Verbindung, wie sie bisher wohl nur die von K. A. Hofmann, H. Hock und K. Roth[1]) erhaltene, als Guanyldiazoguanyltetrazen bezeichnete Verbindung zeigt, für welche die Darsteller die Frage offen lassen, ob eine Nitrosamin- oder Antidiazohydrat-Gruppierung vorliegt.

Für die hier beschriebene Substanz läßt sich an Hand der von A. Hantzsch, M. Schumann und A. Engler[2]), sowie A. Hantzsch und W. Pohl[3]) gegebenen Kriterien mit ziemlicher Sicherheit die Ent-

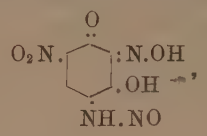
---

[1]) Diese Berichte **43**, 1087 [1910]. [2]) Diese Berichte **32**, 1703 [1899].
[3]) Diese Berichts **35**, 2964 [1902].

scheidung treffen, daß sie ein primäres Nitrosamin ist, obwohl durch die anderen vorhandenen Substituenten der Charakter der Verbindung abweichend gestaltet wird.

Gegen die Antidiazohydrat-Form spricht der Umstand, daß Acetylchlorid die Verbindung nicht angreift; ebenso wirkt Essigsäureanhydrid nicht ein. Ferner gibt die Substanz mit alkoholischer Salzsäure ein Salz, welches nicht direkt kuppelt.

Anomal ist nur die sonst bei Nitrosaminen nicht beobachtete Explosivität; doch ist zu berücksichtigen, daß der Körper noch die Chinonoxim- und eine Nitrogruppe enthält, welche den leichten Zerfall der Substanz begünstigen können. Sie darf somit als 4-Nitrosamino-6-nitro-3-oxy-1.2-chinonoxim,



angesprochen werden.

Durch Lösen in rauchender Salzsäure erfolgt die Umlagerung in eine normale Diazoniumverbindung, welche im Gegensatz zum primären Produkt sofort mit alkalischem β-Naphthol kuppelt; durch Gattermannsches Kupferpulver kann Chlor substituierend in den Kern eingeführt werden.

Experimenteller Teil.

Für die nachfolgenden Versuche diente als Ausgangsmaterial käufliches 4.6-Dinitro-resorcin, zu dessen Charakterisierung folgende Verbindungen dargestellt wurden:

Diacetyl-dinitro-resorcin.

1 Tl. Dinitroresorcin wurde mit der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat eine Viertelstunde erhitzt. Die durch Wasser isolierte Verbindung wird abgesogen und mit 2-prozentiger Natronlauge behandelt. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in fast farblosen Blättern oder Tafeln und schmilzt bei 139°. Sie ist in Aceton, Benzol, Chloroform sehr leicht und auch im übrigen nicht schwer löslich, ausgenommen in Ligroin.

0.2021 g Sbst.: 17.55 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{10}H_8O_8N_2$. Ber. N 9.86. Gef. N 10.05.

Dibenzoyl-dinitro-resorcin.

Die Darstellung nach Schotten-Baumann in ätzalkalischer Lösung gibt ein Produkt, welches im allgemeinen leicht löslich ist, namentlich in

Chloroform, Aceton und Essigester. Aus Alkohol krystallisieren farblose, glänzende Stäbchen, die bei 343—344° schmelzen.

0.1237 g Sbst.: 7.6 ccm N (14°, 736 mm).

$C_{20}H_{12}O_8N_2$. Ber. N 6.86. Gef. N 6.96.

4-Acetamino-6-nitro-resorcin.

8.8 g gepulvertes Dinitro-resorcin wurden in 30 g Eisessig suspendiert und mit einer Lösung von 38 g Zinnchlorür und der doppelten Menge 23-prozentiger Salzsäure in der Weise reduziert, daß das Reduktionsmittel in kleinen Portionen allmählich innerhalb drei Viertelstunden zugegeben wird, wobei man die Temperatur nicht über 60° steigen läßt. Zum Schluß kann kurze Zeit auf 70° erhitzt werden. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit gesättigter Natriumacetatlösung nahezu neutralisiert, event. filtriert und 7 g Essigsäureanhydrid in der Kälte zugegeben. Beim Umschütteln erfolgt Lösung und dann Abscheidung der Substanz. Nach einigen Stunden wird filtriert und mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Aus Alkohol erhält man lange, gelbe Nadeln. Ebenso krystallisiert die Substanz aus Eisessig; sie beginnt bei 240° sich dunkler zu färben, bei 250° allmählich zu sintern und schmilzt gegen 261° unter Aufschäumen. In Aceton ist die Substanz sehr leicht löslich, in Benzol, Chloroform, Äther und Ligroin sehr schwer.

0.1546 g Sbst.: 18.2 ccm N (14°, 732 mm).

$C_8H_8O_5N_2$. Ber. N 13.20. Gef. N 13.26.

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgelbrote Färbung. Beim Erhitzen der Verbindung mit konzentrierter Kalilauge auf dem Wasserbad entweicht langsam Ammoniak unter Bildung von dunklen Farbstoffen.

Salzsaures 4-Amino-6-nitro-resorcin.

3 g Acetamino-nitro-resorcin wurden mit 50 g konzentrierter Salzsäure 15—20 Minuten lang gekocht, wobei die Substanz mit roter Farbe in Lösung geht. Beim Abkühlen scheidet sich das salzsaure Salz als dunkelgrauer Niederschlag ab; er wird aus Wasser und Salzsäure umkrystallisiert und bildet zunächst farblose, nach dem Trocknen im Vakuum gelbe Nadeln, die sich gegen 195° färben, aber bis 300° noch nicht schmelzen. Die Verbindung löst sich auch leicht in Alkohol und Aceton und kann daraus durch Äther wieder abgeschieden werden.

0.0975 g Sbst.: 0.0677 g AgCl.

$C_6H_7O_4N_2Cl$. Ber. Cl 17.19. Gef. Cl 17.16.

Das bromwasserstoffsaure Salz läßt sich in derselben Weise darstellen, zeigt gleiche Lösungsverhältnisse, beginnt sich gegen 215° dunkler zu färben und zersetzt sich bald nachher.

0.1182 g Sbst.: 0.0901 g AgBr.

$C_6H_7O_4N_2Br$. Ber. Br 31.87. Gef. Br 32.44.

4-Amino-6-nitro-resorcin.

Das salzsaure Salz wird in wenig Wasser gelöst und warm mit der berechneten Menge konzentrierter Natriumacetatlösung versetzt. Die Substanz bildet rote Nadeln, die in Alkohol, Äther und Aceton sehr leicht, schwerer in Benzol, Chloroform und Ligroin löslich sind. Aus Äther und Ligroin erhält man rote Oktaeder, die bei 160—161° unter Schwärzung und lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Die Substanz ist, außer in Säuren und Alkalien, auch in Natriumacetat leicht löslich.

0.1239 g Sbst.: 17.5 ccm N (13°, 758 mm).

$C_6H_6O_4N_2$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.57.

Oxydationsversuche lieferten nur dunkle Produkte. Bei Zugabe von Diazobenzolchlorid zur ätzalkalischen Lösung erfolgt Stickstoff-Entwicklung. Eisenchlorid gibt eine braungelbe Färbung.

4.6-Diacetamino-resorcin.

Das durch Reduktion der Dinitroverbindung mit Zinn und Salzsäure erhaltene Zinndoppelsalz gibt beim Schütteln der wäßrigen Lösung mit Essigsäureanhydrid die Diacetylverbindung als farblose Abscheidung. Die Substanz ist im allgemeinen sehr schwer löslich und krystallisiert aus viel Eisessig in Stäbchen, die bei 335° unter Schwärzung und Gasentwicklung schmelzen. Ist die Reduktion nicht vollständig erfolgt, so läßt sich aus dem Filtrat nach dem Neutralisieren mit Natriumacetat durch erneuten Zusatz von Essigsäureanhydrid Acetamino-nitro-resorcin ausscheiden. Letztere Verbindung kann aus dem Gemisch mit dem Diacetylkörper durch Aceton sehr leicht ausgezogen werden.

0.1091 g Sbst.: 12.0 ccm N (12°, 753 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 12.5. Gef. N 12.8.

Beim Erhitzen mit starkem Alkali auf dem Wasserbad erfolgt langsame Ammoniak-Entwicklung; ist dieselbe beendet, so scheidet sich beim Erkalten ein roter, krystallinischer Niederschlag ab.

Man kann zur Darstellung auch von α-Resorcin-disazobenzol[1]) ausgehen, das durch Umkrystallisieren aus Chloroform und Ligroin,

[1]) Ann. d. Chem. **263**, 245; diese Berichte **15**, 24, 2816 [1882]; **21**; 3116 [1888]; **25**, 1342 [1892].

gereinigt wird und sich mit Zinn und Salzsäure reduzieren läßt. In diesem Falle wird zweckmäßig die Lösung des Doppelsalzes durch Zink entzinnt und aus dem Filtrat das schwefelsaure Salz ausgeschieden.

4.6-Diacetamino-dibenzoyl-resorcin.

Die Verbindung entsteht aus Diacetamino-resorcin in alkalischer Lösung. Das Rohprodukt wird mit Äther ausgezogen und der Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Farblose Stäbchen, die nach vorherigem Sintern bei 214° schmelzen, leicht löslich in Aceton und Chloroform, sehr schwer in Benzol und Ligroin.

0.1340 g Sbst.: 7.2 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{24}H_{20}O_6N_2$. Ber. N 6.48. Gef. N 6.25.

4-Acetamino-6-nitro-resorcin-diacetat.

Die Substanz bildet sich beim Erhitzen von Amino-nitro-resorcin mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid neben dem vorhin beschriebenen Acetamino-nitro-resorcin und wird davon nach dem Zersetzen mit Wasser durch verdünnte Natronlauge getrennt. Aus Toluol krystallisieren farblose, sechsseitige Tafeln, die gegen 171° sintern und bei 176° unter geringer Rotfärbung und Gasentwicklung schmelzen und in Alkohol, Aceton, Essigäther, Chloroform und Eisessig leicht löslich, in Benzol und Äther schwer löslich und in Ligroin unlöslich sind.

0.0692 g Sbst.: 5.65 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{12}H_{12}O_7N_2$. Ber. N 9.46. Gef. N 9.16.

4-Nitrosamino-6-nitro-3-oxy-1.2-chinonoxim.

Die Verbindung entsteht, wenn das salzsaure oder bromwasserstoffsaure 4-Amino-6-nitro-resorcin in der fünfzehnfachen Menge Wasser gelöst, in Eis gekühlt und nach Zugabe von Säure mit zwei Molekülen Natriumnitritlösung versetzt wird und scheidet sich als intensiv gelb gefärbter Niederschlag aus. Die Substanz wird filtriert und im Exsiccator getrocknet. Zur Reinigung wird sie bei Zimmertemperatur in der gerade genügenden Menge Aceton gelöst und Äther bis zur Trübung zugesetzt. Beim Stehen in der Kälte scheiden sich dann allmählich dunkelgelbe, hexagonale Tafeln ab. Beim Erhitzen auf dem Platinblech erfolgt heftige Explosion.

0.0938 g Sbst.: 20.15 ccm N (17°, 755 mm). — 0.1016 g Sbst.: 22.25 ccm N (17°, 724 mm).

$C_6H_4O_6N_4$. Ber. N 24.56. Gef. N 24.64, 24.66.

Die Verbindung läßt sich in kleinen Mengen auch aus heißem Wasser umkrystallisieren. Sie löst sich leicht in Essigäther, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Ligroin. Die wäßrige Suspension geht auf Zusatz von Natrium- oder Kaliumacetat

mit dunkelgrüner Farbe in Lösung, worauf auch aus mäßig konzentrierten Lösungen in der Kälte Salze auskrystallisieren, welche manchmal schon beim Reiben mit dem Glasstab unter Wasser explodieren. Die Lösung dieser Salze kuppelt nicht sofort mit alkalischer β-Naphtholllösung. Ferner gibt die Substanz mit alkoholischer Salzsäure zunächst Lösung und dann Abscheidung eines hellgelben, krystallinischen Salzes, welches mit alkalischer β-Naphtholllösung ebenfalls nicht direkt kuppelt.

Die acetonisch-wäßrige Lösung zeigt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die sich nicht mit Äther ausschütteln läßt. Die Substanz ist in reinem Zustand wochenlang haltbar und zersetzt sich später allmählich unter Dunkelfärbung und Entwicklung von nitrosen Dämpfen. Von Acetylchlorid wird die Verbindung unverändert gelöst und krystallisiert mit dem Abdunsten wieder aus. Ebenso scheidet sie sich aus der Lösung in Essigsäureanhydrid nach Zusatz von Wasser wieder ab.

Die Umlagerung in die normale Diazoniumverbindung erfolgt durch Lösen in der achtzehnfachen Menge rauchender Salzsäure. Die Lösung ist sehr haltbar und scheidet noch nach mehreren Tagen auf Zusatz von Wasser wieder das Nitrosamin ab. Die salzsaure Flüssigkeit kuppelt nach dem Alkalisieren natürlich sofort, während die ursprüngliche Substanz in alkalischer Lösung sich nur langsam in die *syn*-Verbindung umlagert. Dieses Verhalten wird durch die folgenden Versuche bewiesen:

I. 0.1 g Sbst. wurden in 1.8 g rauchender Salzsäure gelöst und zu 0.2 g β-Naphthol in 10 g Wasser und 1.3 g Ätznatron unter Eiskühlung zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort violett und scheidet alsbald das Natriumsalz des Azokörpers ab.

II. Es wurde dann eine gleich zusammengesetzte Lösung in folgender Weise hergestellt: 0.1 g Sbst., in 1.8 g Wasser suspendiert, wurden zu einer Lösung von 0.2 g β-Naphthol in 10 ccm Wasser, 0.5 g Ätznatron und 1.5 g Chlornatrium hinzugegeben. Es entstand eine dunkelbraune Lösung, die erst nach längerem Stehen anfing, den violetten Farbstoff abzuscheiden.

Daß die Substanz zugleich Chinonoxim ist, ergibt sich aus folgenden Versuchen: 1-prozentige Ausfärbungen wurden in der Weise hergestellt, daß zunächst in Aceton gelöst und dann in Wasser eingegossen wurde. Chromgebeizte Wolle zog nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur den Farbstoff ziemlich vollständig mit tabakbrauner Farbe aus. Doch wurde fast genau dieselbe Nuance durch Ausfärben bei Wasserbad-Temperatur erhalten, ein Zeichen, daß die Zersetzung des Farbstoffes in der Hitze bei der Lackbildung keine starke ist.

Die Umwandlung in den Azofarbstoff konnte mit der ausgefärbten Faser zwar nur in geringem Maße, aber doch deutlich beobachtet werden. — Als die gefärbte Wolle in schwach alkalische, verdünnte β-Naphthollösung eingelegt wurde, nahm die Lauge nach 24 Stunden eine deutliche Blaufärbung an. Es wurde anscheinend Farbstoff in geringer Menge abgezogen.

Scheurersche Baumwollbeizstreifen wurden schwach angefärbt, hauptsächlich Chrom und Eisen, schwächer Aluminium.

6-Nitro-3-oxy-1.2-chinonoxim-4-azo-β-naphthol.

Die Kupplung in ätzalkalischer Lösung mit β-Naphthol verläuft in 1—2-prozentiger Lösung ohne Schwierigkeiten, wenn man nur darauf achtet, daß die Substanz in der Salzsäure vollständig gelöst war. Die Verbindung scheidet sich sehr bald ab, wird filtriert, zur Reinigung in heißem Wasser gelöst und durch wenig Chlornatriumlösung wieder gefällt und mit Wasser nachgewaschen.

0.1228 g Sbst.: 0.1703 g CO_2, 0.0409 g H_2O. — 0.1104 g Sbst.: 10.15 ccm N (18°, 751 mm). — 0.0938 g Sbst.: 8.65 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{16}H_7O_6N_4Na_3 + 5H_2O$. Ber. C 37.65, H 3.33, N 10.98.
Gef. » 37.82, » 3.70, » 10.66, 10.75.

Die freie Farbsäure wird aus der verdünnten wäßrigen Lösung mit Säure gefällt und bildet nach gutem Auswaschen bläulichschwarze Aggregate. Sie löst sich in heißem Wasser mit violetter Farbe, mit derselben Nuance auch leicht in Alkohol; in Aceton und Eisessig dagegen mit kirschroter Farbe. Gut krystallisiert konnte sie nicht erhalten werden.

0.0929 g Sbst.: 0.1690 g CO_2, 0.0326 g H_2O. — 0.1039 g Sbst.: 13.25 ccm N (17°, 738 mm). — 0.1261 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{10}H_{10}O_6N_4 + 2H_2O$. Ber. C 49.23, H 3.6, N 14.36.
Gef. » 49.61, » 3.9, » 14.25, 14.58.

4-Chlor-6-nitro-3-oxy-1.2-chinonoxim.

1 g Nitrosamin wurde in 18 g rauchender Salzsäure gelöst und allmählich mit 1 g Gattermannschem Kupferpulver unter Kühlung versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung scheidet sich beim Stehen sehr bald ein krystallinischer Niederschlag ab. Die Verbindung ist ein salzsaures Salz und wird mit wenig Alkohol vom Kupfer getrennt. Auf Zusatz von rauchender, wäßriger Salzsäure erfolgt Krystallisation in farblosen Nadeln, die gegen 174° sich dunkler zu färben beginnen und gegen 204—205° schmelzen.

0.1438 g Sbst.: 14.45 ccm N (20°, 748 mm). — 0.1074 g Sbst.: 0.0617 g AgCl.

$C_6H_3O_5N_2Cl, HCl$. Ber. N 10.98, Cl 13.92.
Gef. » 11.26, » 14.20.

Wird das salzsaure Salz mit wenig Wasser übergossen, so löst es sich und scheidet sofort die freie Verbindung in hellgelben Nadeln aus. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigäther und Eisessig, kaum löslich in Ligroin und krystallisiert aus heißem Toluol in gelben Stäbchen, welche bei 155° unter Rotfärbung schmelzen. Von heißem Wasser wird die Substanz mit roter Farbe aufgenommen, ebenso von Sodalösung. Eisenchlorid färbt die Lösung grün.

0.1007 g Sbst.: 0.1228 g CO_2, 0.0145 g H_2O. — 0.1111 g Sbst.: 12.35 ccm N (17°, 747 mm). — 0.1025 g Sbst.: 0.0667 g AgCl.

$C_6H_3O_5N_2Cl$. Ber. C 32.95, H 1.37, N 12.81, Cl 16.25.
Gef. » 33.25, » 1.60, » 12.86, » 16.09.

Die 1-prozentige Färbung auf chromgebeizter Wolle ist klarer und gelber als die des Nitrosamins; auch auf Baumwollbeizen wurden lebhafte gelbe bis dunkelbraune Töne erzielt. Am intensivsten ist der Eisenlack, dann folgen Yttrium, Blei, Thallium und Chrom, schwächer Thorium, Cer, Zirkonium, Aluminium, sowie einige andere Beizen.

410. Richard Willstätter und Rikō Majima: Zur Kenntnis der Oxydation von Anilin.

[XXIII. Mitteilung über Chinoide.]

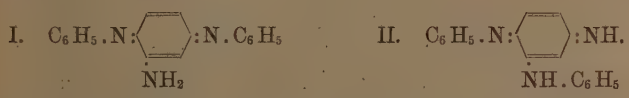
(Eingegangen am 15. August 1910.)

Bei der Oxydation von Anilin in stark saurer Lösung mit Bichromsäure oder Perschwefelsäure erfolgt die Bildung von Anilinschwarz ausschließlich durch *para*-Kondensation. In schwach saurer Lösung findet glatte Kondensation von Anilin in *para*-Stellung nur unter der Wirkung gewisser Katalysatoren statt, nämlich bei der Bildung von Chloratschwarz und von Oxydationsschwarz nach Green. Unter anderen Bedingungen aber, nämlich ohne die spezifischen Katalysatoren für Schwarz, entstehen gerade in schwach saurer Lösung durch *ortho*-Kondensation Anilinochinone. Wir haben mehrere solche Oxydationen von Anilin zu untersuchen begonnen, die für die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von den Bedingungen Interesse bieten, und wir veröffentlichen einige Ergebnisse, da wir aus äußeren Gründen die Arbeit nicht gemeinsam fortsetzen können [1]).

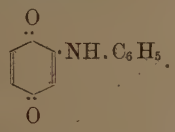
Bisher sind nur wenige Oxydationen von Anilin zu Anilinochinonen bekannt. Zum ersten Mal hat E. Schunck [2]) einen solchen

[1]) Hr. Dr. Majima wird unsere Untersuchung fortsetzen. Willstätter.
[2]) Annals of Botany, III, Nr. IX, 65, 104 [1889].

Gang der Oxydation beobachtet, als er die Blätter lebender Pflanzen mit Anilin bestrich. Dabei entstand Dianilino-chinon-monoanil, das E. Schunck und G. Brebner[1]), sowie E. Schunck und L. Marchlewski[2]) auch durch Oxydation von Anilin in schwach saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon erhielten. Das Dianilino-chinon-dianil entsteht nach E. Ch. Szarvasy[3]) neben Indulinen bei der Elektrolyse einer Lösung von Anilin mit Anilinsalz. E. Börnstein[4]) erhielt das Azophenin aus (»neutralen«) Anilinsalz-Lösungen bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd oder Braunstein zusammen mit einem Chinonimin von der Zusammensetzung $C_{18}H_{15}N_3$. Dieses neue Oxydationsprodukt betrachtete Börnstein als Aminodiphenylchinondiimin (Formel I); seine Beobachtungen scheinen uns aber eher für die Formel (II) eines Anilino-phenyl-chinondiimins zu sprechen:



Ein neues Beispiel für die *ortho*-Kondensation des Anilins bietet uns die Oxydation mit Eisenchlorid. Sie tritt in ziemlich verdünnt-mineralsaurer Lösung ein und verläuft am glattesten bei gelinder Wärme. Dabei entsteht nicht, wie bisher angenommen wurde, einfach Anilinschwarz, sondern im Gemisch mit diesem viel Dianilino-chinon. Diese oft untersuchte Verbindung zeigt bei der Reduktion ein bemerkenswertes Verhalten. Sie spaltet dabei ein Molekül Anilin ab und liefert Anilino-hydrochinon, die Leukoverbindung des bis jetzt unbekannten Anilino-chinons:



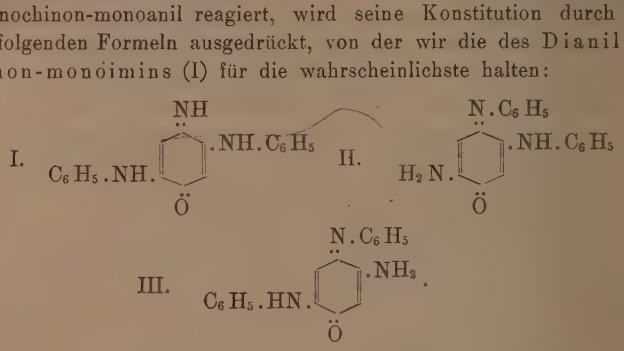
Dieser einfachste Vertreter der Gruppe von Anilinochinonen bietet hinsichtlich seiner Farberscheinungen Interesse; er gibt schön rote Lösungen und ist viel intensiver gefärbt als die komplizierteren Anilinochinone.

Als ein Anilinochinon erweist sich auch das orangefarbige Oxydationsprodukt des Anilins, dessen Bildung aus neutral gehaltener

---

[1]) Annals of Botany, VI, Nr. XXII, 167 [1892].
[2]) Diese Berichte **25**, 3574 [1892].
[3]) Journ. Chem. Soc. **77**, 207 [1900].
[4]) Diese Berichte **34**, 1268 [1901].

Anilinlösung H. Caro[1]) als charakteristische Reaktion der Persulfate beschrieben hat. Seine Zusammensetzung ist $C_{24}H_{19}ON_3$; da es mit Anilin leicht unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Dianilinochinon-monoanil reagiert, wird seine Konstitution durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt, von der wir die des Dianilinochinon-monoimins (I) für die wahrscheinlichste halten:



Oxydation mit Eisenchlorid.

Anilin gibt in konzentriert-salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid eine in gelben Prismen krystallisierende Verbindung. Bei Gegenwart von überschüssiger, nicht zu konzentrierter Mineralsäure wird Anilin vom Ferriion langsam oxydiert. In 25-prozentiger Schwefelsäure erfolgt die Einwirkung noch außerordentlich langsam, in verdünnter, zweckmäßig 6-prozentiger Schwefelsäure weit rascher, in noch verdünnterer Säure (3-prozentig) wieder etwas langsamer. Der Niederschlag besteht in allen Fällen in der Hauptsache aus einem Gemisch von Anilinschwarz und Dianilino-chinon.

Unter den Bedingungen der Darstellung von Bichromatschwarz nach Willstätter und Dorogi, nämlich in 550 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure, gaben bei Zimmertemperatur 18.6 g Anilin mit 20.3 g ($^5/_{16}$ At. O) und 40.6 g $FeCl_3$ ($^5/_8$ At. O) in 3 Tagen 0.35 und 0.59 g, mit 81.2 g $FeCl_3$ ($^5/_4$ At. O) in ca. 16 Stunden 0.13 g Oxydationsprodukt. Die Filtrate lieferten nach dem Verdünnen viel größere Ausbeuten.

Wir versetzten 9.3 g Anilin in 550 ccm 6-prozentiger Schwefelsäure mit der ganz konzentrierten Lösung von 81 g wasserfreiem Eisenchlorid ($2^1/_2$ At. O). Nach einigen Minuten färbte sich die Flüssigkeit blaugrün und begann Emeraldinflocken auszuscheiden, die mit dunklen Krystallen durchsetzt waren. Die Reaktion verlief am besten bei 30°; bei höherer Temperatur trat Chinon auf, ohne daß die Ausbeute an Dianilino-chinon zunahm. Nach 48 Stunden vermehrte sich der Niederschlag nicht weiter. Die abfiltrierte und ausgewaschene Fällung wurde noch feucht mit heißem Ammoniak be-

[1]) Ztschr. f. angew. Chem. **11**, 845 [1898]; Chem. Zentralbl. **1899**, II, 190.

handelt und dann das blauschwarze Produkt getrocknet (Ausbeute 6.9 g). Aus dem Gemisch kann man das Dianilino-chinon entweder direkt im Vakuum heraussublimieren (reines Anilinschwarz gibt kein Sublimat), oder man kann es im Extraktionsapparat mit siedendem Chloroform ausziehen. Zweckmäßiger geschieht die Isolierung durch Auskochen des Rohproduktes mit Nitrobenzol und Sublimieren der beim Erkalten ausgeschiedenen, braunen, krystallinischen Substanz unter ca. 15 mm Druck im Kohlensäurestrom. Der Apparat von Kempf war dabei nicht anzuwenden, da die Substanz gar nicht weit sublimiert; wir erhitzten sie im Schiffchen in einem weiten Verbrennungsrohre. Die Ausbeute an Sublimat betrug 1.5 g. Zur Reinigung für die Analyse wurde es mit Chloroform gewaschen und aus Anilin umkrystallisiert.

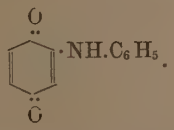
Das Oxydationsprodukt zeigte, obwohl es mit dem Dianilino-chinon von A. W. Hofmann[1]) völlig übereinstimmte, einen etwas zu hohen Stickstoffgehalt, während uns ein Vergleichspräparat aus Chinon und Anilin den genauen Wert ergab.

0.1148 g Sbst.: 0.3122 g CO_2, 0.0480 g H_2O. — 0.1144 g Sbst.: 10.95 ccm N (18°, 713 mm). — 0.1550 g Sbst.: 14.97 ccm N (17.5°, 698 mm). — 0.1037 g Sbst.: 9.95 ccm N (20°, 706 mm).

$C_{18}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 74.45, H 4.86, N 9.66.
Gef. » 74.16, » 4.68, » 10.52, 10.43, 10.38.

Dianilino-chinon ist nur in heißem Anilin und Nitrobenzol leicht löslich, in den gewöhnlichen Solvenzien fast unlöslich. Es krystallisiert in rhombenförmigen Blättchen mit abgestumpften Ecken. Die Krystalle sind in der Durchsicht gelb, sie reflektieren lebhaft violett-braunes Licht. In konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe löslich, beim Verdünnen fallen gelbe Flocken aus. Schmp. 345° (unkorr.).

Dianilino-chinon ist gegen Bleisuperoxyd und Schwefelsäure äußerst beständig, es gibt fast kein Chinon (0.2 g bei 8° 2 Stunden geschüttelt und 2 Tage im Eisschrank aufbewahrt, gaben 2 mg Chinon); das beim Extrahieren mit Chloroform hinterbleibende Anilinschwarz gibt bei gleicher Behandlung reichlich Chinon.

Anilino-chinon, 

Dianilino-chinon gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure zuerst das unlösliche Chlorhydrat von Dianilino-hydrochinon, das sich

[1]) Proc. Roy. Soc. **13**, 4 [1863]; Jahresber. **1863**, 415.

leicht zum Ausgangsprodukt oxydiert. Bei weiterer Einwirkung des Reduktionsmittels in der Wärme wird allmählich Anilin abgespalten und das Monoanilino-hydrochinon gebildet. Das Chlorhydrat desselben, das nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Einengen im Vakuum auskrystallisiert, ist leicht löslich und wird durch Wasser hydrolytisch gespalten, so daß es die freie Leukobase als krystallinisch erstarrendes Öl abscheidet.

Unter genau ermittelten Bedingungen der Oxydation gibt das Chlorhydrat von Anilino-hydrochinon beinahe glatt Anilino-chinon. Wir ließen die Lösung von 1 g Leukoverbindung in 60 ccm *n*-Salzsäure tropfenweise unter Rühren in 150 ccm $^n/_{10}$-$FeCl_3$ einfließen. Dabei scheidet sich sofort ein schöner, purpurbrauner, krystallinischer Niederschlag aus. Er ist nur wenig verunreinigt von einer gegen Eisenchlorid beständigen schwarzen Substanz, die als Hauptprodukt auftritt, sobald man umgekehrt zum Hydrochinon das Eisenchlorid zufügt. Durch Aufnehmen in wenig Chloroform läßt sich das getrocknete Oxydationsprodukt von der schwarzen Beimischung, die darin unlöslich ist, befreien. Endlich krystallisierten wir das Anilinochinon aus Gasolin (vom Sdp. 90—100°) um, worin es heiß beträchtlich, kalt recht schwer löslich ist. Leicht löslich ist es in den Alkoholen, Aceton, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Äther, nicht löslich in niedrig siedendem Petroläther. Beim Kochen in alkoholischen Lösungen oder mit Wasser erleidet die Substanz Zersetzung.

Anilino-chinon krystallisiert in scharf ausgebildeten, rhombenförmigen Täfelchen, die bronzebraune Farbe mit pyritähnlichem Glanze und in der Durchsicht braunstichig gelbe Farbe zeigen. Das Pulver ist dunkelbordeauxfarbig, beim Reiben metallglänzend. Die Lösungen sind schön und intensiv rot, zugleich violett und etwas braunstichig gefärbt, während Dianilino-chinon nur braune Lösungen gibt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Anilino-chinon leicht mit rotvioletter Farbe. Es schmilzt bei 117—118°, kurz vorher erweichend; es ist nicht sublimierbar.

0.1006 g Sbst.: 0.2688 g CO_2, 0.0416 g H_2O. — 0.1008 g Sbst.: 0.2689 g CO_2, 0.0418 g H_2O. — 0.1097 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 712 mm). — 0.1017 g Sbst.: 6.6 ccm N (19°, 706 mm).

$C_{12}H_9O_2N$. Ber. C 72.36, H 4.52, N 7.03.
Gef. » 72.86, 72.86, » 4.63, 4.63, » 7.20, 7.00.

Mol.-Gew.-Bestimmung ebullioskopisch in Chloroform (K = 36). 30.0 g Chloroform, 0.3204 g Sbst.; c = 0.185°. — 34.1 g Chloroform, 0.6156 g Sbst.; c = 0.305°.

$C_{12}H_9O_2N$. Mol.-Gew. Ber. 199. Gef. 209, 217.

Anilino-chinon reagiert beim Erhitzen mit Anilin schnell unter Abscheidung von Dianilino-chinon, das durch den Schmp. 345° und

die Analyse identifiziert wurde. Gegen schweflige Säure ist Anilino-chinon beständig, von Zinkstaub und Eisessig wird es zum entsprechenden Dioxydiphenylamin reduziert. Mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure gibt Anilino-chinon in der Kälte nur spurenweise, beim Verdünnen und Erwärmen recht deutlich Chinon.

Oxydation mit Persulfat.

Wir führten die Oxydation von Anilin in neutraler Lösung nach den Angaben von H. Caro aus, indem wir z. B. 400 ccm zweiprozentiges Anilinwasser mit der gesättigten Lösung von 16 g Kaliumpersulfat versetzten und mit 5 g gefälltem Calciumcarbonat schüttelten. Nach einer Stunde filtrierten wir den orangebraunen Niederschlag ab, aus dem wir durch Extrahieren mit Benzol das Oxydationsprodukt von Caro als prächtig rote Krystallisation isolierten, die nach weiterem Umkrystallisieren aus Xylol völlig rein war. Sie besitzt die Zusammensetzung eines Dianilino-chinon-monoimins.

0.1031 g Sbst.: 0.2828 g CO_2, 0.0496 g H_2O. — 0.1115 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 706 mm).

$C_{18}H_{15}ON_3$. Ber. C 74.71, H 5.23, N 14.54.
Gef. » 74.80, » 5.38, » 14.32.

Schmp. 252° (unkorr.), nicht sublimierbar. Die Substanz bildet glänzende, bläulich-braunrote, in der Durchsicht gelbe bis bräunlichgelbe, rhombenförmige Blättchen mit häufigen Zwillingsbildungen. Sie löst sich ziemlich schwer in heißem Alkohol und zwar mit hellbraunoranger Farbe, sehr schwer in kaltem Alkohol, sowie in Äther, in warmem Aceton auch nur wenig mit Orangefarbe. Beim Kochen mit Anilin und Eisessig wird Zinckes[1]) Dianilino-chinon-monoanil vom Schmp. 202° gebildet, das noch reiner beim Erwärmen mit verdünntem Anilin unter Entwicklung von Ammoniak entsteht.

0.1031 g Sbst.: 10.8 ccm N (22°, 703 mm).

$C_{24}H_{19}ON_3$. Ber. N 11.51. Gef. N 11.21.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Anilid von Caro braunviolett; beim Verdünnen mit Alkohol und Erwärmen schlägt die Farbe in schönes Violett um. Aus der Farbstofflösung scheiden sich in kleiner Menge Krystalle aus, welche die Sublimierbarkeit und die Farbreaktionen von Dianilino-chinon zeigen.

Mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure reagiert das Dianilino-chinonimin nur schwer, erst beim Erwärmen tritt deutlicher Chinon-Geruch auf.

---

[1]) Th. Zincke und D. v. Hagen, diese Berichte 18, 785 [1885].

411. J. v. Braun: Erwiderung auf eine Bemerkung des Herrn H. v. Halban.

(Eingegangen am 15. Juli 1910.)

Im Heft 11, S. 2071 dieser Berichte bemerkt Hr. v. Halban in Bezug auf meine Mitteilung »Über die leichte Bildung von Benzyläthern«[1]), daß er schon einige Zeit vorher die direkte Ätherbildung aus Benzylhalogeniden und Alkoholen gefunden habe. Da dies den Anschein erwecken könnte, als hätte ich Beobachtungen eines Fachgenossen übersehen, so möchte ich kurz erwidern, daß ich in der Arbeit, in welcher angeblich diese Beobachtungen des Hrn. v. Halban enthalten sein sollen[2]), trotz emsigen Suchens nicht einen einzigen diesbezüglichen Versuch habe finden können, sondern lediglich die kurze Bemerkung entdeckt habe, daß Benzylbromid mit Alkoholen unter Bromwasserstoff-Bildung reagiert. Daß in solcher Weise mitgeteilte Tatsachen nicht weiter registriert werden und der Mit- und Nachwelt verloren gehen können, sollte Hrn. v. Halban eigentlich nicht wundern.

Breslau, 14. Juli 1910.

---

412. E. H. Riesenfeld: Über Percarbonate (Berichtigung).

(Eingegangen am 2. August 1910.)

In meiner Erwiderung[3]) an Hrn. Tanatar[4]) befindet sich ein Zitat aus meiner 1. Mitteilung[5]), zu dessen Erläuterung in Klammern die angewandten Gewichtsmengen angeführt sind. Es wurden zu jeder Analyse[6]) etwa 0.2 g »Carbonat«, nämlich entweder krystall-wasserstoffsuperoxyd-haltiges Natriumcarbonat ($Na_2CO_3 . 1^1/_2 H_2O_2$) oder Kaliumpercarbonat ($K_2C_2O_6$) verwandt. Die Annahme Tanatars[7]), daß zur Lösung überdies noch 0.2 g Natriumcarbonat (Na_2CO_3) hinzugefügt wurden, ist eine irrtümliche, durch die Kürze meiner Ausdrucksweise allerdings erklärliche Auffassung. Ich habe also nicht, wie Tanatar angibt, noch einen Zusatz von 0.2 g Carbonat (Na_2CO_3) gemacht, der in meiner 1. Mitteilung nicht erwähnt ist, sondern 0.2 g »Carbonat« bedeutet lediglich die schon in der ersten Arbeit — an anderer Stelle — angeführte Menge der Analysensubstanz. Hätte ich einen besonderen Zusatz von Natriumcarbonat gemacht, so hätte ich schreiben müssen: »(1—5 g Chlorammonium und 0.2 g Carbonat für je 100 ccm Lösung)« und nicht, wie ich es getan habe: »(1—5 g Chlorammonium für je 100 ccm Lösung und 0.2 g Carbonat)«.

---

[1]) Diese Berichte **43**, 1350 [1910].
[2]) Ztschr. f. physik. Chem. **67**, 130 [1909].
[3]) Diese Berichte **43**, 566 [1910]. [4]) Diese Berichte **43**, 127 [1910].
[5]) Diese Berichte **42**, 4377 [1909].
[6]) Vgl. diese Berichte **42**, 4380—4381 [1909].
[7]) Diese Berichte **43**, 2149 [1910].

Es lag auch gar kein Grund vor, einen derartigen Zusatz zu machen, denn die von mir gefundene Reaktion zur Unterscheidung der Percarbonate von Carbonaten mit Krystallwasserstoffsuperoxyd tritt, wie Tanatar indessen bestätigen konnte, mit und ohne Zusatz von Natriumcarbonat ein, ja sie gibt sogar ohne Zusatz noch schärfere Resultate.

---

413. Oskar Widman: Über die Darstellung von α-acylierten Phenylhydrazinen.

(Eingegangen am 9. August 1910.)

In dem mir soeben zugegangenen Hefte dieser Berichte (**43**, 2223) befindet sich eine Abhandlung von Georg Lockemann: »Über eine Darstellungsmethode für α-benzoylierte Phenylhydrazine«. Der Verfasser sagt darin: »Für die Darstellung α-benzoylierter Phenylhydrazine existiert bisher nur die von A. Michaelis und Fr. Schmidt angegebene Methode, die darin besteht, daß das Phenylhydrazin zunächst in die α-Natriumverbindung übergeführt und diese unter trocknem Benzol bei Eiskühlung mit Benzoylchlorid in Reaktion gebracht wird.«

Um dem vorzubeugen, daß sich diese Ansicht in der Literatur einbürgert, sehe ich mich veranlaßt, daran zu erinnern, daß ich schon vor 17 Jahren[1]) eine Methode gefunden habe, nach welcher man nicht nur α-benzoylierte, sondern auch α-acylierte Phenylhydrazine überhaupt, ja sogar das α-Acetyl-phenylhydrazin in einfacher Weise darstellen kann. Sie besteht darin, daß man das β-Acetyl-phenylhydrazin mit Säurechloriden in Benzol erwärmt und die so gebildeten α-Acyl-β-acetylverbindungen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Hierbei geht die β-Acetylgruppe zuerst heraus. Da man dabei keine besonderen Kautelen einzuhalten braucht, dürfte dies Verfahren dem von Lockemann beschriebenen, jedenfalls bisher nur für Benzoylderivate angewandten, weit vorzuziehen sein.

Meine Methode ist nicht nur von mir selbst, sondern auch von anderen Forschern in mehreren Fällen angewandt worden. Daß Hr. Lockemann sie übersehen hat, ist auffallend, da sie sowohl in dem Beilsteinschen Handbuch als auch in dem Lehrbuch von Meyer und Jacobson referiert worden ist.

Upsala, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Diese Berichte **26**, 816, 945, 2616 [1893]; **27**, 1963, 2964 [1894]. Ausführlicher in »Über asymmetrische, sekundäre Phenylhydrazine«, Nova Acta Soc. Sc. Upsala, Ser. III, 1893.

Berichtigungen.

Jahrg. 43, Heft 9, S. 1723, 60 mm v. o. lies: »Sdp.$_{10}$ 130—132°« statt »Sdp.$_{10}$ 140—132°«.

» 43, » 11, » 2020, 43 u. 55 mm v. o. lies: »$C_6H_3\begin{matrix}(OCH_3)_2\\SO_3K\end{matrix}$« statt »$C_6H_3\begin{matrix}(OH)_2\\SO_3K\end{matrix}$«.

» 43, » 11, » 2020, 55 mm v. o. lies: »K 15.23« statt »K 12.23«.

» 43, » 12, » 2222, 32 mm v. o. lies: »Triazol« statt »Tetrazol«.

» 43, » 12, » 2222, 47 mm v. o. lies: »*N*-Phenyl-triazol« statt »*N*-Phenyl-tetrazol«.

Buchdruckerei A. W. Schade in Berlin N., Schulzendorfer Straße 26.

Mitteilungen.

414. Julius Schenkel: Über einige Reaktionen des Trischwefligsäureesters des α,γ,α'-Trioxy-piperidins.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Im Jahre 1908 zeigten H. Bucherer und J. Schenkel[1]), daß durch Kochen von Pyridin mit überschüssigem Natriumbisulfit das Natriumsalz des Trischwefligsäureesters des α,γ,α'-Trioxy-piperidins entsteht. Wendet man das Pyridin im Überschuß an, so ist die Ausbeute an dieser Verbindung keineswegs quantitativ, sondern es treten infolge Zustandekommens eines Gleichgewichtes höchstens $^2/_3$ des Natriumbisulfits in Reaktion.

Im Folgenden sollen nun einige Reaktionen dieser Verbindung beschrieben werden, die der Kürze halber als »Ester« bezeichnet werden möge.

Zur quantitativen Bestimmung des Esters kann man ihn mit Alkali zersetzen und das entstehende Ammoniak titrieren. Außerdem läßt er sich auf Grund des Umstandes titrimetrisch bestimmen, daß er sich in mit Bicarbonat im Überschuß versetzter Lösung mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid quantitativ umsetzt. Mit letzterem geht der Ester eine leicht lösliche Verbindung ein, welche sich mit Alkali blutrot färbt und auf Zusatz von Säuren die ursprüngliche gelbbraune Farbe wieder annimmt. Die Verbindung wurde noch nicht näher untersucht.

Läßt man das Diazoniumchlorid dagegen in saurer Lösung auf den Ester einwirken, so trübt sich die anfangs gelbe Lösung rasch, und es scheidet sich ein voluminöser, gelber Niederschlag in Flocken ab. Er zersetzt sich noch in feuchtem Zustand unter lebhafter Gasentwicklung zu einem roten, harzigen Produkt, welches schwefelfrei ist.

Offenbar spielt hierbei die aus dem überschüssigen Bisulfit durch Salzsäure frei gemachte schweflige Säure eine Rolle.

---

[1]) Diese Berichte **41**, 1346 [1908].

Da die Reindarstellung des Esters umständlich ist[1]), so wurde zu allen Versuchen die ursprüngliche Lösung benutzt, aus der durch Abdestillieren das überschüssige Pyridin entfernt worden war. Freilich zersetzt sich dabei ein kleiner Teil des Esters.

Der Versuch, die freie Iminogruppe des Esters in sodaalkalischer Lösung zu benzoylieren, führte zu einem unerwarteten Ergebnis: das gesamte Benzoylchlorid, in welchen Mengen es auch hinzugefügt werden mochte, wurde quantitativ in Benzoesäureanhydrid übergeführt, während der Ester unverändert blieb.

Ebenso wird Phenylhydrazin von der heißen Lösung des Ester-Bisulfit-Gemisches rasch in Phenylhydrazin-*N*-sulfonsäure verwandelt, während in Abwesenheit des Esters stundenlanges Kochen erforderlich ist[2]).

In beiden Fällen wirkt der Ester demnach in der Art eines Katalysators.

Spaltet man in der Wärme die Schwefligsäureester-Gruppen durch starke Mineralsäuren ab, so färbt sich die Flüssigkeit lebhaft rot. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Kochsalzes und nach genügendem Einengen der Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt eine braune, sirupöse Masse von eigenartigem Geruch. Nach Verdünnen mit Wasser und Kochen der Lösung mit Tierkohle zeigt sie eine rotbraune Farbe. Alkali scheidet eine geringe Menge heller Flocken ab, gleichzeitig entwickelt sich ein intensiver Geruch nach Pyridin.

Es gelang nicht, andere Abbauprodukte zu fassen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich primär Trioxy-piperidin bildet, aber dieses scheint sehr unbeständig zu sein und unter Wasserabspaltung sofort in Pyridin überzugehen.

In der früheren Abhandlung[3]) wurde ausgeführt, daß bei der Spaltung des Esters mit Alkali neben Ammoniak das Auftreten einer Verbindung mit fünfgliedriger Kohlenstoffkette zu erwarten sei, die mit dem von Zincke angenommenen Glutaconaldehyd,

$$HO.CH{:}CH.CH{:}CH.CH{:}O,$$

identisch sein sollte.

Es ist nun in der Tat gelungen, diesen hypothetischen Aldehyd in der Form seines Dianilids zu isolieren.

Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung des mit Alkali gekochten Esters mit Anilin und konzentrierter Salzsäure, so entsteht

---

[1]) Diese Berichte **41**, 1350 [1908].

[2]) Bucherer und Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 379 [1909].

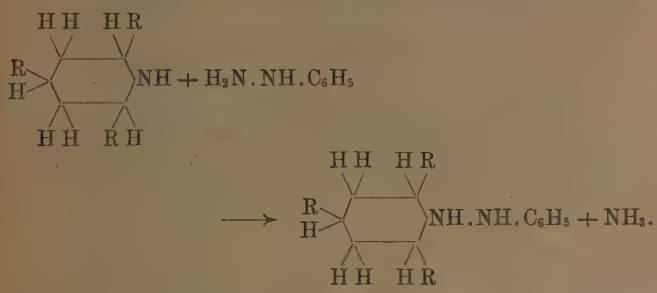
[3]) loc. cit.

das von Th. Zincke[1]) und W. König[2]) beschriebene Dianilid, oder, wie es W. König nennt, das Chlorhydrat des Phenylamino-(1)-phenylimino-(5)-piperylens,

$$\underset{(1)}{C_6H_5}.\overset{H}{N}.\overset{H}{C}:\overset{H}{C}.\overset{H}{C}:\overset{H}{C}.\overset{H}{C}:\underset{Cl}{\overset{H}{N}}.\underset{(5)}{C_6H_5}.$$

Damit ist eine interessante Analogie zu den Pyridinfarbstoff-Synthesen von Th. Zincke und W. König gefunden.

Während hiernach der Ester durch Alkali in Glutaconaldehyd, Ammoniak und Sulfit zerlegt wird, reagiert er mit Phenylhydrazin in absolut anderer Weise. Auch hier tritt Ammoniakabspaltung ein, aber es entsteht nicht etwa Aldehyd, der dann sekundär sich mit Phenylhydrazin umsetzt, sondern die Iminogruppe wird einfach durch Phenylhydrazin in der Weise substituiert, daß die beiden Wasserstoffatome der Aminogruppe des letzteren mit der Iminogruppe des Esters als Ammoniak fortgehen und der Phenylhydrazinrest an ihre Stelle tritt:



So entsteht eine Verbindung, die man demnach als das Natriumsalz des *N*-Anilino-trischwefligsäureesters des α,γ,α'-Trioxy-piperidins bezeichnen kann.

Man könnte einwenden, daß diese neue, mit zwei Molekülen Wasser krystallisierende Verbindung nicht obige Formel, sondern die Formel

$$HO.\overset{R}{\overset{|}{C}}.\overset{H}{\overset{|}{C}}.\overset{R}{\overset{|}{C}}.\overset{H}{\overset{|}{C}}:\overset{R}{\overset{|}{C}}.\overset{H}{\overset{|}{N}}.\overset{H}{\overset{|}{N}}.C_6H_5 + H_2O$$

mit offener Kohlenstoffkette besäße.

---

[1]) Ann. d. Chem. **330**, 361 [1904]; **333**, 296 [1904]; **338**, 107 [1905]; **339**, 193 [1905].

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **69**, 105 [1904]; **70**, 19 [1904].

Das Verhalten der Verbindung beim Trocknen im Vakuum scheint jedoch für erstere Formel zu sprechen. Beide Moleküle Krystallwasser der über Schwefelsäure getrockneten, äußerst hygroskopischen Substanz gehen beim Trocknen im Vakuum über 100° fort; in feuchter Atmosphäre werden aber schnell mehr als 3 Moleküle Wasser aufgenommen, und nach nochmaligem Trocknen über Schwefelsäure erhält man wieder das ursprüngliche Gewicht der Verbindung mit 2 Molekülen Wasser.

Dieses Verhalten ließe sich durch die zweite Formel wohl nur sehr gezwungen erklären. Auch konnte nicht konstatiert werden, daß ein Molekül Wasser sich leichter eliminieren läßt als das zweite, was in diesem Falle doch wohl anzunehmen wäre.

Experimentelles.

Phenylamino-(1)-phenylimino-(5)-piperylen-Chlorhydrat.

$$\underset{(1)}{C_6H_5}.NH.CH{:}CH.CH{:}CH.CH{:}\overset{H}{\underset{Cl}{N}}.\underset{(5)}{C_6H_5}.$$

10 ccm einer 3.4 g Ester enthaltenden Lösung wurden mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mit konzentrierter Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Dann wurde gekocht, bis die Ammoniakentwicklung nachgelassen hatte, nach dem Abkühlen 20 ccm Alkohol hinzugefügt und vom abgeschiedenen Sulfit abfiltriert. Nach dem Zusatz von 2 g Anilin wurde auf dem Wasserbad erwärmt und sodann vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das Dianilid fiel sofort in roten Nädelchen aus. Schmp. 141—143°.

Man kann auch so verfahren, daß man das heiße alkoholische Gemisch von Aldehyd und Anilin in verdünnte Salzsäure einlaufen läßt oder auch die alkoholische Lösung des Aldehyds zu einer Lösung von Alkohol, Salzsäure und Anilinchlorhydrat gibt. Zur Analyse wurde die Substanz aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 50° getrocknet, wobei sie 1 Mol. Krystallwasser verlor. Schmp. 141°.

0.4345 g Sbst.: 0.025 g H_2O.

$C_{17}H_{17}N_2Cl + H_2O$. Ber. H_2O 5.95. Gef. H_2O 5.91.

0.1396 g Sbst.: 0.3678 g CO_2, 0.0803 g H_2O. — 0.1087 g Sbst.: 9.1 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{17}H_{17}N_2Cl$. Ber. C 71.67, H 6.02, N 9.86.
Gef. » 71.85, » 6.43, » 9.62

Natriumsalz des *N*-Anilino-trischwefligsäureesters des α,γ,α'-Trioxy-piperidins.

100 ccm einer 34 g Ester enthaltenden Lösung wurden mit Natronlauge genau neutralisiert und am Rückflußkühler mit einem Über-

schuß von Phenylhydrazin gekocht. Die sofort auftretende starke Ammoniakentwicklung hörte nach 3 Stunden fast vollkommen auf.

Man ließ erkalten und trennte im Scheidetrichter die schwere Salzlösung von der auf ihr schwimmenden wäßrigen Phenylhydrazinschicht. Letztere enthielt das Reaktionsprodukt und außerdem noch viel Sulfit. Das Phenylhydrazin wurde durch Ausäthern entfernt und das Reaktionsprodukt durch fraktioniertes Fällen mit Alkohol vom Sulfit getrennt. Aus dem sulfitfreien Filtrat wurde die Anilidoverbindung zum größten Teil durch starken Zusatz von absolutem Alkohol gefällt. Ein Teil krystallisierte erst nach mehreren Stunden aus. Durch Lösen in Wasser und erneutes Fällen mit Alkohol wurde die Verbindung völlig rein erhalten.

Die Substanz ist rein weiß. Sie ist äußerst hygroskopisch und krystallisiert mit Krystallwasser aus verdünntem Alkohol in feinen Nädelchen aus.

Gegen 180° beginnt sich der Anilidoester im Röhrchen beim schnellen Erhitzen zu zersetzen. Gegen Alkali ist er beständiger als der Pyridinester; erst in der Wärme zersetzt er sich. Mit Bleiacetat gibt er in der Kälte einen schwer löslichen Niederschlag, desgleichen beim Erwärmen mit $HgCl_2$.

Kocht man ihn mit starken Mineralsäuren, so färbt sich seine Lösung dunkelrot, und ein rotes Harz scheidet sich ab.

Mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gibt er in Gegenwart von überschüssigem Bicarbonat eine rotbraune Färbung, die mit Alkali in braunschwarz umschlägt.

In saurer Lösung gibt er mit derselben Diazolösung einen blutroten Niederschlag, der sich nach dem Trocknen anscheinend nicht weiter zersetzt.

Die exsiccatortrockne Substanz enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche sie erst bei längerem Erhitzen auf 100° im Vakuum verliert.

2.1177 g Sbst.: 0.1491 g H_2O.

$C_{11}H_{13}O_9N_2S_3Na_3 + 2H_2O$. Ber. H_2O 6.949. Gef. H_2O 7.040.

0.1866 g Sbst.: 0.1731 g CO_2, 0.0619 g H_2O. — 0.1242 g Sbst.: 0.0504 g Na_2SO_4. — 0.1265 g Sbst.: 0.1697 g $BaSO_4$. — 0.1666 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{11}H_{13}O_9N_2S_3Na_3 + 2H_2O$. Ber. C 25.48, H 3.28, N 5.40, S 18.53, Na 13.32.
Gef. » 25.30, » 3.71, » 5.39, » 18.42, » 13.16.

415. Wilhelm Prandtl und Benno Bleyer: Über die Darstellung von Vanadinmetall.

[Mitteilung aus dem Labor. für angew. Chemie an der Kgl. Universität München.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor längerer Zeit[1]) haben wir ein Verfahren zur Darstellung von metallischem Vanadin durch Reduktion von Vanadinpentoxyd mit Hilfe von Calcium-Aluminium nach dem Thermitverfahren angegeben. Das von uns dargestellte Metall enthielt trotz zahlreicher Versuche nie mehr als 95 % Vanadin; wir schrieben dies den Verunreinigungen des angewendeten käuflichen Calciummetalls zu.

Wenn man Vanadinpentoxyd mit Aluminium allein im Magnesiatiegel reduziert, so erhält man, wie schon Moissan, Goldschmidt u. a. beobachtet haben, nur niedere Vanadinoxyde. Vogel und Tammann berichteten zwar früher[2]), daß sie durch Reduktion von V_2O_5 mit Aluminium in hessischen Tiegeln ein Metall mit 99 % Vanadin dargestellt, sie mußten aber zugeben, daß sie bei späteren Versuchen[3]) wie die früheren Forscher und auch wir nur oxydreiche Schlacken erhielten.

Wir haben inzwischen erkannt, daß man Vanadinpentoxyd auch mit Aluminium allein mit Sicherheit zu Vanadinmetall reduzieren kann, wenn man die Reduktion nicht in Magnesiatiegeln, wie wir es früher getan hatten, sondern in dem von uns erst bei den Reduktionen mit Calcium-Aluminium angewendeten Flußspat-Schachte ausführt, oder wenn man bei Anwendung eines Magnesiatiegels dem Gemenge von V_2O_5 und Aluminium Fluorcalcium zusetzt. Wenn man z. B. ein Gemenge von

100 Teilen geschmolzenem und gepulvertem V_2O_5,
49.5 » Aluminiumgries,
20 » Calciumfluorid

in einem Magnesiatiegel, oder besser, dasselbe Gemenge ohne Fluorcalciumzusatz im Fluorcalcium-Schachte zur Reaktion bringt, erhält man stets einen schönen Vanadinregulus, dessen Gewicht 70—80 % der berechneten Menge beträgt.

Der Gehalt des so dargestellten Vanadinmetalls beträgt aber, selbst bei Anwendung der sorgfältigst gereinigten Ausgangsmaterialien[4]),

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. **64**, 217 [1909].
[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. **58**, 73 [1908].
[3]) Ztschr. f. anorg. Chem. **64**, 225 [1909].
[4]) Wir verwendeten unter anderem auch gefälltes Calciumfluorid, das zur Entfernung von Silicofluoriden noch auf helle Rotglut erhitzt worden war.

nie mehr als etwa 95 % Vanadin. Der Rest kann im wesentlichen nur aus Sauerstoff bestehen, da sich andere Verunreinigungen, wie etwa Aluminium, Silicium, Eisen, höchstens in Spuren nachweisen ließen. Da es uns nun trotz ungemein zahlreicher Versuche bisher nie gelungen ist, ein Metall herzustellen, das erheblich mehr als 95 % Vanadin enthielt, haben wohl auch bei unseren früheren Versuchen die Verunreinigungen des Calciums keine große Rolle gespielt. Vermutlich legiert sich ein niederes Vanadinoxyd mit dem überschüssigen Vanadinmetall und entzieht sich dadurch der weiteren Einwirkung des Reduktionsmittels.

Über die Rolle, die das Fluorcalcium bei den Thermitreaktionen spielt, werden wir später berichten.

München, im September 1910.

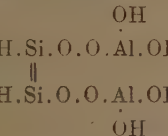
---

416. W. Manchot: Über Silicate mit verketteten Siliciumatomen, Bemerkung zu dem Vortrage des Hrn. W. Pukall.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

In seinem auf Veranlassung des Vorstandes der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen zusammenfassenden Vortrage über »Fortschritte auf dem Gebiete der Tonindustrie« bespricht Hr. W. Pukall[1]) die Darstellung einer, der natürlichen Tonsubstanz nahestehenden Aluminiumkieselsäure (»Kaolinsäure«), für die er die folgende Konstitutionsformel aufstellt:



nach welcher »zwischen den beiden Silicium-Atomen eine Doppelbindung besteht«. Für Natriumsalz und Anhydrid der Säure, d. h. für den Kaolin, nimmt er die gleiche Konstitution an.

Ohne den Wert seiner Versuche selbst herabsetzen zu wollen, möchte ich hierzu doch bemerken, daß die Leichtigkeit, mit der Hr. Pukall hier Silicatformeln mit verketteten Siliciumatomen aufstellt, bei jedem, der sich mit der Chemie des Siliciums und nicht nur mit der der Silicate näher beschäftigt hat, großes Erstaunen erregen muß.

---

[1]) Diese Berichte **43**, 2103 [1910].

Der Versuch, die Konstitution gewisser Silicate durch die Annahme direkt an einander gebundener Siliciumatome zu erklären, liegt ja nahe und ist auch bereits früher von anderer Seite, so von Simmonds[1]) gemacht worden. Dem letztgenannten Autor aber habe ich schon früher in Gemeinschaft mit A. Kieser[2]) entgegengehalten, daß solche Substanzen mit verketteten Siliciumatomen bei der Behandlung mit Flußsäure, event. bei nachfolgender Behandlung mit Alkali, Wasserstoff entwickeln müssen, und daß man eben hierin ein Prüfungsmittel auf die Gegenwart einer Siliciumverkettung besitzt. In Anwendung dieses Prinzips habe ich mit meinen Mitarbeitern A. Kieser und H. Fischer[4]) bei einigen von uns dargestellten Siliciumverbindungen (Metallsiliciden) gezeigt, wie man aus der Quantität des mit Flußsäure entwickelten Wasserstoffes auf die Gegenwart und die Art der Siliciumverkettung schließen kann. Umgekehrt ergibt sich aber ohne weiteres, daß Silicatformeln mit verketteten Si-Atomen unmöglich sind.

Die Entstehung einer solchen Siliciumverkettung setzt ja voraus, wenn man, wie es Hr. Pukall tut, von SiO_2 (Quarz) ausgeht, daß bei ihrer Darstellung eine Reduktion der Kieselsäure eingetreten sei. Hr. Pukall erhitzt aber Feldspat bzw. Quarzsand mit Ätznatron und Aluminiumhydroxyd in einer Silberschale bis zum Steifwerden der Masse, d. h. er wendet nicht nur kein Reduktionsmittel an, sondern eine Alkalischmelze, von der im Gegenteil sogar die widerstandsfähigsten Silicide oxydiert oder eben unter Wasserstoffentwicklung zerlegt werden. Wie unter diesen Bedingungen eine Reduktion der Kieselsäure eingetreten sein sollte, ist unverständlich; andererseits hätte man nach dem Obigen die Möglichkeit gehabt, die Reduktion durch Prüfung mit Flußsäure als tatsächlich nachzuweisen.

Keineswegs ist also eine Verkettung zweier Siliciumatome im Kaolin deshalb anzunehmen, weil »sonst das Molekül des Kaolinits in zwei einfachere Moleküle zerfallen müßte«, sondern ganz im Gegenteil würde eine schon vorhandene Siliciumverkettung gerade bei dieser Alkalibehandlung gesprengt werden.

Es ergibt sich somit, daß die Pukallschen Konstitutionsformeln der Tonerdesubstanz (Kaolin und Kaolinsäure) keineswegs »der ungemein hohen Stabilität des Kaolins mehr gerecht werden« als ältere Formulierungen, sondern im Gegenteil mit allem, was wir von der Chemie des Siliciums wissen, ganz unvereinbar sind.

---

[1]) Proc. Chem. Soc. **19**, 218; **20**, 91. Chem. Zentralbl. **1904**, I, 77, 496.
[2]) Ann. d. Chem. **342**, 356 [1905]. [4]) Ann. d. Chem. **357**, 136 [1907].

417. Karl Weiße: Über die Einwirkung von Schwefelchlorür und Sulfurylchlorid auf Piperonal.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Nach den Angaben von Schimmel & Co.[1]) erhält man durch Einwirkung von Schwefelchlorür und Sulfurylchlorid auf Piperonal Chlorierungsprodukte dieses Körpers, die beim Kochen mit Wasser Protocatechualdehyd liefern.

Die Angaben des Patents habe ich in letzterem Falle nicht bestätigt gefunden. Erhitzt man 5 g Piperonal mit 9 g Sulfurylchlorid, so destilliert der allergrößte Teil des letzteren ohne Einwirkung ab, und man erhält außer unverändertem Piperonal nur eine ganz geringe Menge eines chlorierten Produktes, das aber beim Kochen mit Wasser keine Kohlensäure abgab und keinen Protocatechualdehyd lieferte. Läßt man dagegen das Reaktionsgemisch ohne Erwärmung 2 Tage lang stehen, so erstarrt es zu einer harten Krystallmasse von Monochlor-piperonal, das aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmp. 114—115° krystallisiert und so in einer Ausbeute von 80—100 % des Ausgangsmaterials gewonnen wurde.

$C_8H_5O_3Cl$. Ber. C 52.03, H 2.71, Cl 19.23.
Gef. » 51.95, » 2.70, » 19.24.

Erhitzt man diese Substanz mit 1.8 Teilen Schwefelchlorür eine Stunde auf 150° und dann noch 6 Stunden auf 130°, so entsteht eine harzige Masse, die bei mehrstündigem Erhitzen reichlich Kohlensäure unter starkem Schäumen abgibt und in Monochlor-protocatechualdehyd übergeht, Schmp. 211°. Das Piperonal war vom Sulfurylchlorid erst einmal im Kern chloriert und das Produkt dann zweimal vom Schwefelchlorür in der Methylengruppe chloriert worden.

$C_7H_5O_3Cl$. Ber. C 48.69, H 2.89.
Gef. » 48.33, » 3.14.

Löst man 2 g Monochlor-protocatechualdehyd in wenig Alkohol und gibt dazu 0.7 g Kaliumhydroxyd und 1.5 g Chlorkohlensäureester, läßt 2 Tage stehen, gießt dann in Wasser und nimmt in Äther auf, so erhält man nach dem Abdunsten des letzteren eine feste Masse, die, auf Ton abgepreßt und aus Wasser umkrystallisiert, schöne, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 135° liefert und den Kohlensäureester des Monochlor-protocatechualdehyds darstellt.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 165727.

$C_{10}H_9O_5Cl$. Ber. C 49.08, H 3.68.
Gef. » 48.95, » 3.70.

Ich bitte, mir die Bearbeitung dieser neuen Substanzen für einige Zeit überlassen zu wollen.

München, im August 1910. Chem. Labor. von Dr. H. Weil.

418. T. Ekecrantz und A. Ahlqvist: Über die Existenz des *o*-(2.2')-Dinitrobenzoins.

(Aus der chemischen Abteilung des pharmazeutischen Instituts in Stockholm.)

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 1. August 1910.)

Durch andere Arbeiten sind wir bis vor kurzem verhindert gewesen, das Beweismaterial vorzulegen, welches nötig war, um zu zeigen, daß die zuerst von Popovici durch die Einwirkung von Kaliumcyanid auf *o*-Nitrobenzaldehyd in Weingeistlösung erhaltene Substanz kein *o*-(2.2')-Dinitrobenzoin[1]) ist. Obwohl wir der Vorschrift Popovicis genau gefolgt sind, ist es uns doch nicht gelungen, zu der fraglichen Substanz zu kommen, worüber wir uns schon früher in diesen »Berichten« ausgesprochen haben[2]). Die Veranlassung unseres Mißerfolgs war offenbar die, daß Popovici vorgeschrieben hatte, daß die Weingeistlösung des Aldehydes eine halbe Stunde mit Kaliumcyanid unter Anwendung des Rückflußkühlers »gekocht« werden sollte. Indessen bildet sich die fragliche Substanz nicht, wenn die Temperatur über +75° steigt. Die Reaktion geht dann ausschließlich in der von uns (loc. cit.) angegebenen Richtung, nämlich zur Bildung von *o*-Nitrosobenzoesäure und *o*-Azoxybenzoesäure. In einer späteren Abhandlung[3]) hat Popovici seine Vorschrift betreffs der Reaktionstemperatur zu 40—50° geändert. Bei dieser Temperatur (auch bei höherer) bildet sich, obgleich in einer relativ geringen Menge, eine krystallisierende Substanz (aus 20 g Aldehyd erhält man unter günstigen Bedingungen 1.6 g). Daß die gebildete Verbindung kein Benzoin ist, geht indessen daraus hervor, daß sie 2 Wasserstoffatome weniger enthält als ein solches, ferner aus ihrem Verhalten Oxydationsmitteln

[1]) Diese Berichte **40**, 2562 [1907]. [2]) Diese Berichte **41**, 878 [1908].
[3]) Diese Berichte **41**, 1851 [1908].

gegenüber, der Leichtigkeit, womit sie sich im Sonnenlicht zersetzt usw. [1]).

Durch eine große Menge Versuche teils unter Anwendung von wechselndem Alkoholgehalt, teils unter Variation der Menge des Kaliumcyanids haben wir versucht, die günstigsten Bedingungen zur Darstellung der Substanz aufzufinden. Folgendes Verfahren hat das beste Resultat ergeben: 5 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 25 g abs. Alkohol gelöst, werden bei Zimmertemperatur mit 0.75 g Kaliumcyanid, in einer möglichst geringen Menge Wasser gelöst, versetzt; die Mischung wird zwei Stunden im Wasserbad auf 40—50° erwärmt, dann mit Wasser zur schwachen Opalescenz versetzt; sie bleibt dann 24 Stunden stehen. Der krystallisierte Niederschlag, der sich nun abgesetzt hat, wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und erst mit Wasser und danach mit Äther gewaschen. Aus 5 g Aldehyd erhält man bei diesem Verfahren 0.40 g Produkt. Bei Anwendung von Popovicis Verfahren erhält man dagegen höchstens 0.18 g. Das Rohprodukt wird durch wiederholte Krystallisation aus Aceton und Wasser gereinigt. Die so gereinigte Substanz ist vollkommen farblos und schmilzt scharf bei 168—169° (korr.) [2]). Die vollständige Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1756 g Sbst.: 0.3611 g CO_2, 0.068 g H_2O. — 0.161 g Sbst.: 13.2 ccm N (21.5°, 758 mm). — 0.1695 g Sbst.: 0.3473 g CO_2, 0.0454 g H_2O. — 0.132 g Sbst.: 11.0 ccm N (21.5°, 758.5 mm).

— —

[1]) Von Hrn. Dr. J. Dahmann haben wir in diesen Tagen seine Dissertation »Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Lophin und Benzil« erhalten, in welcher er über seine vergeblichen Versuche die fragliche, von Popovici zuerst dargestellte Substanz zu *o*-(2.2')-Dinitrobenzil zu oxydieren, berichtet. Hr. D. meint augenscheinlich, daß *o*-(2.2')-Dinitrobenzoin vorliegt, nachdem er experimentell nachgewiesen hat, daß das Kondensationsprodukt nicht aus dem *o*-Nitrobenzylester der *o*-Nitrobenzoesäure besteht. Wir können Hrn. D.'s Meinung nicht teilen, und keiner der obenerwähnten Verfasser hat irgend einen Beweis dafür liefern können, daß in der Tat ein Benzoin vorliegt. In Zusammenhang hiermit erlauben wir uns darauf hinzuweisen, daß die Substanz nicht, wie Hr. D. meint, von der Luft oxydiert wird; wir haben sie vielmehr monatelang aufbewahren können, ohne daß sie dunkel wurde, vorausgesetzt, daß sie vor dem Lichte geschützt wird. Dem Tageslichte ausgesetzt, wird sie dagegen nach einigen Stunden dunkel. Den Schmelzpunkt der reinen Substanz haben wir etwas höher als die Hrrn. Popovici und Dahmann gefunden.

[2]) In seinem erstgenannten Aufsatz gibt Popovici an, daß die Substanz aus »blaßgelben Nadeln« besteht, schmelzend bei 155.5° (korr.) und in dem letzten Aufsatz, daß sie aus farblosen Nadeln besteht, die bei 161—162° schmelzen.

$C_{14}H_8N_2O_6$. Ber. C 56.00, H 2.67, N 9.33.
Gef. » 56.08, 55.88, » 2.98, 2.97, » 9.33, 9.43.

Die Zusammensetzung eines Dinitrobenzoins entspricht der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_6$ (H 3.31). Bei einer großen Anzahl von Bestimmungen haben wir indessen den Wasserstoffgehalt immer zwischen 2.68—2.98% gefunden.

Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunktserhöhung in Aceton bestimmt.

I. 1.2602 g Sbst. in 50 ccm Aceton erhöhten den Siedepunkt um 0.19°. — II. 1.2557 g Sbst. in 50 ccm Aceton erhöhten den Siedepunkt um 0.18°.

$C_{14}H_8N_2O_6$. Ber. 300. Gef. I. 301. Gef. II. 304.

In Benzollösung wurden anomale Werte erhalten.

I. 0.6442 g Sbst. in 50 ccm Benzol erhöhten den Siedepunkt um 0.18°. — II. 1.1728 g Sbst. in 50 ccm Benzol erhöhten den Siedepunkt um 0.34°.

Gef. I. 233, II. 225.

Bei Oxydationsversuchen mit Chromtrioxyd in Eisessiglösung unter den von Popovici angegebenen Bedingungen[1]) erhielt man beinahe die ganze Substanzmenge unverändert zurück. Schmp. 168—169°. Weitere Versuche haben gezeigt, daß die Behandlung der Substanz mit Chromsäuremischung (1 g Substanz + 15 g Natriumdichromat, 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 65 g Wasser) zu demselben Resultat führten. Popovici gibt an, bei der Oxydation o-(2.2')-Dinitrobenzil mit dem Schmp. 151° (korr.) erhalten zu haben. Daß letztgenannte Verbindung farblos sein sollte, was auch von Popovici angegeben wird (aus Alkohol »in farblosen Stäben« krystallisierend), ist, wie wir glauben, unmöglich, da die Farbe des gewöhnlichen, stark gelben Benzils durch Anwesenheit zweier Nitrogruppen im Gegenteil gesteigert werden müßte.

Die äußeren Eigenschaften der Verbindung Popovicis stimmen im ganzen mit den vom genannten Verfasser angegebenen überein, mit der Ausnahme, daß die Löslichkeit in Alkohol weit geringer ist. Der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, verändert sich, wie schon angeführt ist, die Substanz sehr schnell und nimmt erst eine gelbe und dann immer dunklere Farbe an — ein äußerst charakteristisches Verhalten, was nirgends von Popovici erwähnt wird. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen der fraglichen Substanz müssen mit großer Vorsicht und mit Anwendung einer relativ geringen Substanzmenge vorgenommen werden, da die Verbrennung im entgegengesetzten Fall beinahe explosionsartig vor sich geht. Ein derartiges

[1]) Diese Berichte **40**, 2563 [1907].

Verhalten wäre kaum bei Verbindungen mit so stabiler Molekülkonfiguration wie bei den Benzoinen zu erwarten.

Wir wären dankbar, uns die fortgesetzte Untersuchung der fraglichen Verbindung vorbehalten zu wissen.

---

419. Wolf. Johannes Müller: Über die Geschwindigkeiten der Umlagerung von Oxoniumbasen, Farbbasen und -cyaniden in die Carbinolbasen und Leukocyanide.

[Mitteil. aus der Phys.-chem. Abteil. der städt. Chemieschule Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor kurzem bestimmte ich auf Ersuchen von Hrn. Kehrmann die Geschwindigkeit, mit der sich die aus dem von ihm dargestellten Chlorid des 3.6-Dimethyl-oxyphenyl-xanthonium-carbonsäure-methylesters[1]) durch Zusatz von Natronlauge erhältliche Oxoniumbase in ihre nicht leitende Form umwandelt. Hierbei benutzte ich die von Hantzsch und Kalb[2]), sowie Hantzsch und Osswald[3]) in ihren, auf diesem Gebiet grundlegenden Arbeiten angewandten Methoden. Wie nachfolgende Tabelle 1 zeigt, ergibt sich auch hier ein rascher Rückgang der Leitfähigkeit bei 0°. Die Zahlen folgen, wie aus der in Kolonne III angegebenen Konstanten ersichtlich ist, dem Gesetz der Reaktion II. Ordnung.

Die Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion II. Ordnung bei gleicher Konzentration der reagierenden Stoffe lautet bekanntlich in symmetrisch integrierter Form $K = \left(\frac{1}{t_2 - t_1}\right)\left(\frac{1}{C_{t_2}} - \frac{1}{C_{t_1}}\right)$, wo K eine Konstante, C_{t_2} und C_{t_1} die Konzentration eines der bei der Reaktion verschwindenden Stoffes zu den Zeiten t_2 und t_1 bedeuten. In unserem Falle wird die Konzentration der verschwindenden, leitenden Base durch die molekulare Leitfähigkeit nach Abzug des Restwertes für das entstehende NaCl μ_t gemessen; die Formel lautet also entsprechend $K_1 = \frac{1}{t_2 - t_1}\left(\frac{1}{\mu_{t_2}} - \frac{1}{\mu_{t_1}}\right)$. Für die Reaktion I. Ordnung ergibt sich ganz analog $K_2 = \frac{2.3}{t_2 - t_1} \log \frac{\mu_{t_1}}{\mu_{t_2}}$.

Wie nachfolgende Tabelle zeigt, stimmen die nach dem Gesetz II. Ordnung berechneten Konstanten ganz gut, während die nach dem Gesetz I. Ordnung berechneten entschieden einen Gang zeigen.

---

[1]) Ann. d. Chem. **372**, 326 [1910]. [2]) Diese Berichte **32**, 3109 [1899].
[3]) Diese Berichte **33**, 278 [1900].

Tabelle I.

t	μ_t	$K_1 . 10^3$	$K_2 . 10^2$
1	68.2	3.5	6.5
2	55.2	3.5	5.9
3	45.9	3.5	5.4
4	39.7	3.5	5.1
5	34.4	3.3	4.5
7	28.0	—	—
9	24.1	2.8	3.3
12	20.0	2.9	2.9
20	15.6	[2.2]	1.9
		Mittel 3.3	

Der mit — bezeichnete Wert ist der Berechnung zugrunde gelegt, man sieht, daß es sich hier um eine Reaktion II. Ordnung handelt.

Dies Resultat war im Wiederspruch mit den Angaben von Hantzsch und seinen Mitarbeitern, welche aus ihren Resultaten keine Konstanten weder nach der Gleichung I., noch nach der II. Ordnung erhielten. Da nun aber schon Gerlinger[1]) durch Verschiebung der Koordinaten »relative Geschwindigkeitskonstanten II. Ordnung« daraus berechnet hatte, lag es nahe, die Zahlen von Hantzsch und seinen Mitarbeitern einer Neuberechnung zu unterziehen. Wie nachfolgende Tabellen zeigen, ergeben in der Tat alle Messungen ohne Ausnahme recht gut stimmende Konstanten II. Ordnung, die entgegengesetzte Angabe bei Hantzsch und seinen Mitarbeitern beruht auf einem Irrtum in ihrer Berechnung. In den folgenden Tabellen ist das gesamte, neu berechnete Material zusammengestellt.

Tabelle 2.
Methyl-phenyl-acridiniumhydrat 0°[2]).

t	μ_t	$K . 10^4$
1	99.8	5.1
2	88.4	4.9
5	72.2	4.4
10	59.3	4.1
30	40.2	—
60	15.2	[13.5]
120	12.7	6
300	10.9	2.4
	Mittel[4])	4.7

Tabelle 3.
Auramin-Base 25°[3]).

t	μ_t	$K . 10^4$
1	47.7	4.6
2	45.0	4.5
10	41.7	4.7
30	32.9	4.6
132	12.4	—
180	8.3	[7.7]
	Mittel	4.6

[1]) Diese Berichte **37.** 3958 [1904]. [2]) l. c. S. 3122. [3]) l. c. S. 297.
[4]) Die Mittel sind unter Ausschluß der stark divergierenden, eingeklammerten Werte genommen.

Tabelle 4.
Brillantgrün-Base bei 0°[1])
V = 256.

t	μ_t	K . 10^3
1	24.3	1.24
2	23.8	1.24
5	19.0	1.26
10	14.6	1.04
30	9.6	0.80
60	7.9	1.15
90	6.6	—
210	5.4	[0.28]
	Mittel	1.12

Tabelle 5.
Krystallviolett-Base bei 0°[2]).
V = 256.

t	μ_t	K . 10^5
2	108.3	8.3
3	104.8	8.1
5	100.8	8.0
10	95.3	7.9
15	92.1	8.0
20	88.1	7.8
30	83.0	7.9
60	67.8	7.6
150	46.6	—
300	28.1	9.5
	Mittel	8.1

Tabelle 6.
Krystallviolett-Base 0°[3]).
V = 512.

t	μ_t	K . 10^5
2	106.0	7.5
3	104.7	7.5
5	101.3	7.5
10	95.2	7.4
15	92.7	7.4
20	89.3	7.4
30	82.5	7.2
60	71.6	7.5
150	49.8	7.9
267	34.0	—
	Mittel	7.5

Tabelle 7.
Krystallviolett-Base 25°[4]).
V = 256.

t	μ_t	K . 10^4
1	150.5	4.18
3	145.1	4.28
5	133.6	4.33
10	103.2	4.33
15	84.7	4.32
20	71.9	4.35
30	55.5	4.40
60	32.0	—
150	13.3	[3.7]
	Mittel	4.33

Tabelle 8.
Pararosanilinium-Base 0°[5]).
V = 512.

t	μ_t	K . 10^3
1	85.5	3.05
2	78.4	2.9
4	65.5	3.0
6	57.0	3.05
10	43.0	3.2
20	24	3.0
30	15.5	3.9
60	5.5	—
	Mittel	3.16

Tabelle 9.
Pararosanilinium-Base 25°[5]).
V = 512.

t	μ_t	K . 10^2
1	135	1.02
6	20.2	1.05
10	12.6	1.06
15	7.5	1.13
20	5.5	1.21
30	3.3	—
65	1.6	0.94
	Mittel	1.07

[1]) l. c. S. 299. [2]) l. c. S. 301.
[3]) l. c. S. 301. [4]) l. c. S. 301. [5]) l. c. S. 303.

Tabelle 10.
Pararosanilinium-cyanid 0° [1]).
V = 512.

t	μ_t	K . 10^4
1	36.0	3.7
3	34.8	3.7
5	33.6	3.7
10	31.8	3.7
30	24.7	3.6
60	18.6	3.4
130	12.5	3.2
217	9.3	—
		Mittel 3.6

Tabelle 11.
Pararosanilinium-cyanid 25°.
V = 512.

t	μ_t	K . 10^3
1	74.9	1.4
2	68.7	1.4
3	63.4	1.4
5	51.3	1.4
10	35.8	1.3
30	18.5	—
60	11.9	1.0
206	8.1	(0.4)
		Mittel 1.3

Die Konstanz der unter K berechneten Werte ist in Anbetracht der großen Empfindlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eine völlig genügende, sodaß also die von Gerlinger wahrscheinlich gemachte Annahme, daß es sich um eine Reaktion II. Ordnung handelt, hier streng bewiesen ist.

Um die Annäherung der Rechnung Gerlingers zu zeigen, stelle ich in folgender Tabelle die von ihm gegebenen Mittelwerte mit den meinigen zusammen; in einigen Fällen läßt sich auch der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ermitteln.

Tabelle 12.

Stoff	K, Gerlinger	K, Müller	$\frac{Kt+10}{Kt}$ Gerlinger	$\frac{Kt+10}{Kt}$ Müller
Methylphenylacridiniumhydrat .	—	4.7 . 10^{-4}		
Auraminbase	1.53 . 10^{-4}	4.6 . 10^{-4}	—	—
Brillantgrünbase	3.83 . 10^{-4}	1.12 . 10^{-3}		
Krystallviolettbase 0°	8.74 . 10^{-5}	8.1 . 10^{-5}	2.08	2.13
» 25°	4.56 . 10^{-4}	4.33 . 10^{-4}		
Pararosaniliniumbase 0° . . .	1.63 . 10^{-3}	3.16 . 10^{-3}	1.87	1.36
» 25° . . .	7.64 . 10^{-3}	1.06 . 10^{-2}		
Pararosaniliniumcyanid 0° . . .	—	3.6 . 10^{-4}	—	1.45
» 25° . .	1.69 . 10^{-3}	1.3 . 10^{-3}		

Wie ein Blick auf diese Tabelle zeigt, stimmen die Mittelwerte Gerlingers (Kolonne 2) mit den meinen (Kolonne 3) der Größenordnung nach überein; der Temperaturkoeffizient zeigt den bekannten Gang, daß er für langsame Reaktionen größer ist, als für schnelle.

[1]) l. c. S. 305.

Die Tatsache, daß in allen diesen Fällen die Reaktion nach dem einfachen Schema II. Ordnung verläuft, scheint mir theoretisch vollständig im Einklang mit den Ansichten von Hantzsch zu sein, nach welchen die Umwandlung leitende Base ——→ nicht leitende Base mit einer weitgehenden Änderung der Konfiguration verbunden ist.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß in allen, bisher untersuchten Fällen von Umlagerung gut leitender Basen in nicht leitende Formen die Geschwindigkeitsgleichung II. Ordnung gültig ist.

420. E. Ebler: Über Versuche zur Darstellung des metallischen Radiums.

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Da leider keine Aussicht besteht, daß ich in absehbarer Zeit in den Besitz der für die endgültige Durchführung der weiter unten beschriebenen Versuche notwendigen Quantitäten reinen Radiumsalzes gelange, sei es mir gestattet, über einige — aus Materialmangel mit einem sehr unreinen Präparat ausgeführte und daher unvollständige — Versuche zur Darstellung metallischen Radiums kurz zu berichten, da sie mir doch zu beweisen scheinen, daß das elementare Radium ohne irgend welche Einbuße seiner radioaktiven Eigenschaften ein ebenso vollkommenes Analogon zum metallischen Barium darstellt, wie die bis jetzt beschriebenen Radiumsalze Analoga zu den entsprechenden Bariumsalzen sind.

Diese Feststellung erscheint mir gerade vom chemischen Standpunkt aus nicht unwesentlich, da immer wieder die Möglichkeit in Betracht gezogen wurde, Radium sei kein Element, sondern ein — vielleicht Helium enthaltendes — verhältnismäßig beständiges, in langsamer, aber stetiger Zersetzung befindliches Radikal, dessen Salze zu den Salzen der Erdalkalimetalle ähnliche Analogien zeigten, wie sie bei den Salzen des Ammoniums und den Salzen der Alkalimetalle bestehen.

Die ersten Versuche, das Radium in metallischem Zustande zu gewinnen, stellte A. Coehn[1]) durch Elektrolyse methylalkoholischer Lösungen von Radiumbromid an, wobei unter Verwendung von Quecksilberkathoden bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit ein blankes, stark radioaktives Radiumamalgam erhalten wurde, das sich in Bezug auf seine Radioaktivität ebenso verhielt wie Radiumsalze. Die hieran

[1]) Diese Berichte **37**, 811 [1904].

sich anschließenden Versuche[1]), aus dem Amalgam das Quecksilber zu entfernen, hatten seinerzeit kein bestimmtes Resultat ergeben. Zur Widerlegung der (übrigens recht unwahrscheinlichen) Annahme, das Radium sei kein Element, sondern ein Radikal, genügt nicht die Darstellung eines Amalgams, denn das vermutete zusammengesetzte Radikal könnte, ähnlich wie es beim Ammonium der Fall ist, als solches mit dem Quecksilber unter Amalgambildung zusammentreten.

Daß die soeben erwähnte Guntzsche[2]) Methode zur Darstellung der Erdalkalimetalle, die auf der trockenen Destillation der entsprechenden Amalgame im Vakuum beruht, beim Radium Aussicht auf Erfolg habe, deutete O. Brill[3]) im Jahre 1909 auf der Salzburger Naturforscherversammlung an. Diese Methode liefert jedoch beim Barium und Strontium keine guten Ausbeuten und beansprucht verhältnismäßig viel Ausgangsmaterial, welcher Umstand bei der Kostbarkeit der Radiumsalze sehr schwerwiegend ist[4]).

Ich halte deshalb die im Folgenden beschriebene Methode für empfehlenswerter, weil sie sich mit außerordentlich kleinen Substanzmengen und ohne komplizierte Apparatur in einem Schmelzpunktsröhrchen ausführen läßt, und weil das Zwischenprodukt, das Radiumazid, $Ra(N_3)_2$ (im Gegensatz zu den an der Luft sehr unbeständigen Erdalkaliamalgamen) ein ziemlich beständiger, krystallisierender und daher gut in sehr kleinen Mengen zu handhabender Stoff zu sein scheint. Die Methode beruht auf der langsamen Zersetzung des Radiumazides, $Ra(N_3)_2$, durch Erwärmen, wobei glatter Zerfall in Metall und Stickstoff stattfindet, ist also völlig analog der

---

[1]) A. Coehn, loc. cit. S. 816.

[2]) M. Guntz, Sur la préparation du baryum. Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 498 [1903]. Comptes rend. **133**, 1872 [1901]. Internat. Kongr. f. angew. Chemie, Berlin 1903.

[3]) Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. 81. Versammlung zu Salzburg, 1. Teil S. 132 [1909].

[4]) Nach neuesten Berichten der Tageszeitungen ist es S. Curie in ausgezeichneter Zeit gelungen, nach der Guntzschen Methode metallisches Radium herzustellen.

Nachtrag bei der Korrektur. Die vorliegende Mitteilung ist vom Verfasser am 11. September abgesandt, aber — entsprechend den Bestimmungen der redaktionellen Geschäftsordnung — von der Redaktion mit dem Eingangsdatum 31. Oktober versehen worden, da in der Zeit zwischen 15. August und 1. Oktober das Bureau der Redaktion geschlossen ist und eine Registrierung der redaktionellen Abhandlungen in dieser Zeit nicht erfolgt. Inzwischen haben Curie und Debierne in den Comptes rendus [**151**, 523 [1910]] und in der Chemiker-Zeitung [**34**, 969 [1910]] ihre Versuche beschrieben.

von Th. Curtius und J. Rissom[1]) beschriebenen Zersetzung der Azide des Calciums, Strontiums und Bariums.

Zunächst suchte ich festzustellen, daß Bariumazid von Radiumstrahlen nicht zersetzt wird; denn wenn dies der Fall wäre, hätte die Darstellung des Radiumazides geringe Aussicht auf Gelingen. Zu dem Zwecke setzte ich etwa 1 mg reines, wasserfreies Bariumazid während eines Monats den Strahlen des Radiums aus. Dies geschah in der Weise, daß ein auf der Mikrowage gewogener Krystall Baryumazid in etwa $^1/_2$ mm Entfernung senkrecht über einem offenen Radiumpräparat befestigt wurde, so daß die Radiumstrahlen kein Hindernis zu durchdringen hatten. Über dem in einem Glasschälchen befindlichen Radiumbromidpräparat (s. Fig. 1) war eine Glimmerplatte angebracht, die gerade über dem Radiumpräparat mit einer Öffnung versehen war, auf deren Ränder der Bariumazidkrystall so aufgelegt wurde, daß er von unten den Strahlen des Radiums direkt ausgesetzt war. Das Ganze befand sich im Vakuum über Schwefelsäure.

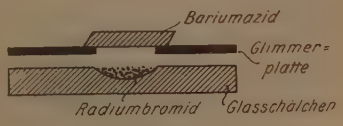


Fig. 1.

Als bestrahlendes Radiumpräparat verwandte ich 0.02 g Radium-Bariumbromid, dessen Gehalt nach der Methode von Eve[2]) durch Vergleich der Stärke der γ-Strahlung der im Gleichgewicht befindlichen Menge Radium C mit der γ-Strahlung eines Radiumpräparates von bekanntem Gehalte unter den gleichen Bedingungen sich zu 2.5 % $RaBr_2$ ermittelte.

Unter diesen Bedingungen konnte ich feststellen, daß das Bariumazid nach 4-wöchentlicher Exposition weder sein Gewicht, noch seinen Azidgehalt geändert hatte. Nach der Exposition wurde der Krystall in Wasser gelöst und die Lösung mit $^1/_{100}$-n.Silbernitrat ohne Zusatz eines Indicators (nach Gay-Lussac) titriert (vermittels einer engen Bürette, die $^1/_{100}$ ccm abzulesen gestattete):

angew. $Ba(N_3)_2$: 0.00112 g (= 32.2 Skalenteile auf der Mikrowage),
verbr. $^1/_{100}$-n. $AgNO_3$: 1.00 ccm,
dies entspricht: 0.00111 g $Ba(N_3)_2$.

Das Bariumazid war durch Neutralisation von Barytwasser mit wäßriger Stickstoffwasserstoffsäure, Eindampfen der Lösung und Trocknen der ausgeschiedenen Krystalle über Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz hergestellt worden und hatte sich als

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **58**, 285 [1898].
[2]) Le Radium **3**, 225 [1906].

reines wasserfreies Bariumazid, $Ba(N_3)_2$, erwiesen. Von der erhaltenen Menge war ein besonders schöner Krystall für den Bestrahlungsversuch ausgesucht worden[1]).

Diese Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß sich auch ein Radium-Bariumazid mit mehreren Prozenten Radiumazid-Gehalt würde darstellen lassen[2]).

Zunächst wurde das oben erwähnte ca. 2.5-prozentige Radium-Bariumbromid einige Male umkrystallisiert, wodurch etwa 1 mg (15.5 Skalenteile auf der Mikrowage) eines bedeutend stärker aktiven Präparates gewonnen wurde, das nach der Methode von Eve[3]) vermittels der γ-Strahlung des Radium C im Gleichgewicht bestimmt, etwa [illegible] % Radiumbromid enthielt. Dieses Präparat wurde in Wasser aufgelöst und aus der Lösung vermittels Ammoniumcarbonat in geringer Wärme das Carbonat gefällt. Der geringe Niederschlag wurde auf der von F. Emich und J. Donau[4]) beschriebenen Mikrofiltrier-Vorrichtung tropfenweise abfiltriert, ausgewaschen und noch feucht in der gerade ausreichenden Menge verdünnter, reiner, wäßriger Stickstoffwasserstoffsäure aufgelöst. Die Lösung wurde tropfenweise in einen Wägeschälchen der Mikrowage im Vakuum über Schwefelsäure und Kali bei Zimmertemperatur eindunsten gelassen, wobei etwa [illegible] mg (= 15.6 Skalenteile auf der Mikrowage) einer weißen krystallisierten Masse des Azides hinterblieb, die im Verlaufe von 8 Tagen weder ihr Gewicht noch ihre Aktivität im Vakuum über Schwefelsäure änderte.

---

[1]) Ich kann natürlich auf Grund dieses Versuches nicht behaupten, daß Radiumstrahlen überhaupt nicht zersetzend auf Bariumazid einwirken. Es erscheint mir aber wenig wahrscheinlich, daß stärkere Präparate sich wesentlich anders verhalten als das von mir angewandte, recht schwache Präparat, wenn das Bariumazid seinen Azidgehalt fast völlig bewahrt hat während der [illegible] langen Bestrahlungsdauer. Nur Versuche mit stärkeren Präparaten können diese Frage definitiv entscheiden.

[2]) Ob höher prozentige Radiumazide als die von mir dargestellten etwa 5—10-prozentigen ebenfalls beständig sind, muß ein Versuch mit reinerem Ausgangsmaterial entscheiden. Aus der von W. Ramsay und O. Brill (Mitteilungen der Radiumkommission der Kaiserl. Akademie d. Wissensch. in Wien, [IV], **117**, Abt. 2a, Juli 1908) beobachteten hydrolytischen Selbstzersetzung des reinen Radiumbromides erscheint eine Beständigkeit bei Gegenwart von Wasser wenig wahrscheinlich. Sicher spielt der Wassergehalt hierbei eine wesentliche Rolle.

[3]) loc. cit.

[4]) Monatsh. f. Chem. **30**, 745 [1909].

Für diese und auch die sonstigen Aktivitätsbestimmungen wurde das Salz in eine Schachtel aus Blei gebracht, wie sie Fig. 2 zeigt, deren Dimensionen so gewählt waren, daß das Präparat allseitig von etwa 1 cm Blei umgeben war. Dadurch gelangt nur die γ-Strahlung des Radium C zur Messung. Nach jeweiliger Beschickung der Bleischachtel wurde ein um die äußere Fuge gelegter Bleidraht mit einer kleinen Stichflamme an die Schachtel angeschmolzen, so daß ein vollständig hermetischer Verschluß erzielt wurde.

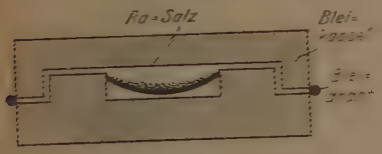


Fig. 2.

Die so beschickte Kapsel kam in eine kleine Rutherfordsche[1]) Ionisierungskammer, die ihrerseits in der üblichen Weise mit einem empfindlichen Wulfschen[2]) Quarzfaden-Elektrometer verbunden wurde, zur Messung des unter der Einwirkung der γ-Strahlung des Radium C zustande kommenden Sättigungsstromes.

Die im Verlaufe von einer Woche gemessenen Sättigungsstromstärken betrugen:

$$2.1 \times 10^{-10},\ 2.0 \times 10^{-10},\ 1.9 \times 10^{-10},\ 2.1 \times 10^{-10},$$
$$2.1 \times 10^{-10},\ 2.1 \times 10^{-10},\ 1.9 \times 10^{-10}\ \text{Amp.}$$

Die Gewichte der im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrten Substanz in Skalenteilen der Mikrowage betrugen während einer Woche:

18.7, 18.7, 18.4, 18.9, 18.4, 18.4 Skalenteile.

Die Substanz wurde nun möglichst vollständig in eine einseitig offene enge Glaskapillare (Schmelzpunktröhrchen) gebracht, zunächst darin im Vakuum über Schwefelsäure und Kali längere Zeit getrocknet und nun in einem kleinen, eigens für diesen Zweck konstruierten Sandbade ganz allmählich auf 180—250° erhitzt und während einiger Stunden auf dieser Temperatur gelassen. Dabei befindet sich das Schmelzpunktröhrchen in einem weiteren Glasrohr, das vor und während des Erhitzens mit der Quecksilberpumpe evakuiert wurde. Dabei schied sich im Verlaufe einiger Stunden ein glänzender Metallspiegel ab. Der Metallspiegel wurde an beiden Seiten vor der Stichflamme abgeschmolzen und in den vorhin beschriebenen Bleigießer

---

[1]) E. Rutherford, Die Radioaktivität. Deutsche Ausgabe [1907], S. 100, Fig. 17).

[2]) Physikal. Zeitschr. 8. 240, 527, 789 [1907]; 10. 251 [1909].

gebracht. Die im Verlaufe mehrerer Tage gemessenen Sättigungsstromstärken betrugen:

1.5×10^{-10}, 1.4×10^{-10}, 1.6×10^{-10}, 1.5×10^{-10}, $1.4 \times {}^{-10}$ Amp.

Es war also der größte Teil des Radiums (etwa 73 %) mit dem Barium gemischt in den metallischen Zustand übergegangen, und bewahrte auch in diesem seine radioaktiven Eigenschaften.

Nun wurde das Röhrchen vorsichtig in einem Achatmörser zerdrückt und die Scherben zuerst mit wenig Wasser und dann mit etwas verdünnter Salzsäure extrahiert, die gesammelten Extrakte in einem kleinen Schälchen vorsichtig eingedunstet und nun die rückständige Chloridmasse abermals in dem Kondensator gemessen. Die gemessenen Sättigungsströme betrugen:

1.3×10^{-10}, 1.4×10^{-10}, 1.4×10^{-10}, 1.4×10^{-10} Amp.

Durch diese Versuche scheint mir der experimentelle Nachweis erbracht zu sein, daß auch das elementare Radium ohne Einbuße seiner radioaktiven Eigenschaften als vollkommenes Analogon des metallischen Bariums existenzfähig ist.

Für die Fachgenossen, die im Besitze größerer Mengen reinen Radiumsalzes diese Versuche zur Herstellung reinen, bariumfreien, metallischen Radiums wiederholen wollen, will ich noch erwähnen, daß die Zersetzung des Azides in der Wärme nur dann ohne Zerspritzung und unter Abscheidung eines Metallspiegels verläuft, wenn man für langsames und lange andauerndes Erwärmen und vor allen Dingen für völligen Ausschluß von jeglichen Spuren von Feuchtigkeit Sorge trägt. Sonst bilden sich unter Verspritzen schwarze, nicht metallisch aussehende Produkte, die offenbar Nitrid enthalten, denn sie riechen beim Übergießen mit Wasser nach Ammoniak. Die lufttrocknen Azide selbst muß man aus demselben Grunde vor der Verwendung im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Die Nitridbildung, die offenbar beim Radium ausgesprochener ist, als beim Barium, läßt sich nur bei Anwendung großer Sorgfalt vermeiden.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

421. Yuji Shibata: Über die Synthese des Tetramethylen-hexacarbonsäure-äthylesters.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 15. August 1910.)

Unter den Tetramethylencarbonsäuren, von denen mehrere schon von W. H. Perkin jun.[1]) synthetisiert worden sind, ist die 1.2.3.4-Tetracarbonsäure, welche, theoretisch betrachtet, in vier stereoisomeren Formen auftreten müßte, bis jetzt noch unbekannt.

Um der genannten Verbindung auf synthetischem Wege näher zu kommen, habe ich zunächst die Darstellung von Tetramethylen-1.1.2.2.3.4-hexacarbonsäureäthylester ausgeführt und zwar durch Kondensation von Dibrom-bernsteinsäureäthylester mit Dinatrium-äthantetracarbonsäureäthylester,

$$\begin{array}{l}(CO_2C_2H_5)_2\dot{C}.Na \\ (CO_2C_2H_5)_2\dot{C}.Na\end{array} + \begin{array}{l}Br.\dot{C}H.CO_2C_2H_5 \\ Br.\dot{C}H.CO_2C_2H_5\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}(CO_2C_2H_5)_2\dot{C}—\dot{C}H.CO_2C_2H_5 \\ (CO_2C_2H_5)_2C—CH.CO_2C_2H_5\end{array}.$$

Es wurde ferner derselbe Kondensationsversuch mit Isodibrombernsteinsäureäthylester wiederholt, mit dem Zweck, eine mit dem obigen Hexacarbonsäureester stereomere Verbindung zu gewinnen. Dabei glaubte ich anfänglich nach der geläufigen Ansicht, daß Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure dasselbe Isomerieverhältnis, wie Wein- und Mesoweinsäure darbieten. Ich habe mich jedoch in meiner Erwartung getäuscht, denn das Kondensationsprodukt hat sich in diesem letzteren Versuch als völlig identisch mit dem zuerst gewonnenen erwiesen.

Kondensation von Dibrom-bernsteinsäure-äthylester mit Dinatrium-äthan-tetracarbonsäureäthylester.

Der Hals eines großen Rundkolbens von ca. 2 l Inhalt wird mit zwei weiten, schräg aufwärts gerichteten Seitenröhren versehen, von denen jede einen Rückflußkühler resp. Tropftrichter trägt. Es wird ferner eine Rührvorrichtung mit Quecksilberventil an der Mündung des Kolbens angebracht.

---

[1]) Monocarbonsäure: Perkin, Journ. Chem. Soc. **51**, 8 [1887]; 1.1-Dicarbonsäure: Perkin, Journ. Chem. Soc. **51**, 12 [1887]; 1.2-Dicarbonsäure: Perkin, Journ. Chem. Soc. **65**, 572 [1894]: 1.3-Dicarbonsäure: Markownikow und Krestownikow, Ann. d. Chem. **208**, 333 [1881]; 1.1.2.2-Tetracarbonsäure: Perkin, Journ. Chem. Soc. **65**, 572 [1894]: 1.1.3.3-Tetracarbonsäure: Perkin und Haworth, Journ. Chem. Soc. **73**, 330 [1898].

2 Atomgewichte metallischen Natriums wurden nun in diesem Kolben in möglichst geringen Mengen absoluten Alkohols aufgelöst, nötigenfalls unter Erwärmung auf dem Wasserbad, und noch warm mit dem etwa fünffachen Volumen absoluten Äthers übergossen. In diese Flüssigkeit wurde eine ätherische Lösung von 1 Mol.-Gew. Äthan-tetracarbonsäureester, der nach der Bischoffschen[1]) Methode dargestellt worden war, allmählich eingetragen.

Beim kräftigen Umrühren der Lösung entstand sofort eine starke Trübung, und beim Stehen schied sich eine bedeutende Menge von Dinatrium-äthantetracarbonsäureäthylester als feines, weißes Pulver ab.

0.3531 g Sbst.: 0.1304 g Na_2SO_4.

$Na_2C_{14}H_{20}O_8$. Ber. Na 12.53. Gef. Na 11.97.

Es wurde nun in den Kolben, unter Eiskühlung, eine absolut-ätherische Lösung von 1 Mol. Dibrom-bernsteinsäureäthylester, der nach der Gorodetzkyschen[2]) Methode bereitet worden war, aus dem Tropftrichter hineingetropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch weiter ein paar Stunden stark gerührt. Im Verlauf dieser Operation färbt sich die ätherische Lösung ziemlich stark gelb.

Nach dem Stehen über Nacht gab man Wasser in den Kolben hinein, um das Natriumbromid, welches sich beim Kondensationsprozeß gebildet hatte, völlig aufzulösen.

Die gelbe Ätherschicht wurde nun abgehoben und mit reinem Wasser mehrmals ausgeschüttelt, bis die ätherische Schicht farblos erschien und das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagierte. Die ätherische Lösung wurde mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Die zurückbleibende ölige Substanz erstarrte im Vakuum über Schwefelsäure allmählich krystallinisch. Diese Masse wurde mit der Pumpe scharf abgesaugt und von anhaftendem Öl möglichst vollständig befreit. Sie wurde dann in heißem Alkohol gelöst und langsam abgekühlt. Hierbei erhielt ich ein Gemisch von zweierlei verschiedenen Krystallen — tafel- und nadelförmigen —, welche so groß waren, daß man sie mit Hilfe einer Pinzette sehr leicht von einander trennen konnte. Die kleineren Krystallfragmente, welche sich nicht mehr so herauslesen lassen, kann man nochmals aus heißem Alkohol umkrystallisieren und den besagten mechanischen Trennungsprozeß beliebig oft wiederholen[3]).

---

[1]) C. A. Bischoff, diese Berichte **17**, 2781 [1884].

[2]) Gorodetzky, diese Berichte **21**, 1731 [1888].

[3]) Da diese beiden Krystalle, wie man bald sieht, in ihren Schmelzpunkten und Löslichkeitsverhältnissen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln einander sehr nahe stehen, so dürfte die gewöhnliche Trennungsmethode — fraktionierte Umkrystallisation — ohne große Mühe und Verlust an Substanzen kaum zum Ziel führen.

Die so isolierten Krystalle wurden weiter durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt. Die nadelförmigen Krystalle vom Schmp. 76° waren unveränderter Äthan-tetracarbonsäureäthylester, den man leicht durch die Mischprobe identifizieren konnte.

Die tafelförmigen Krystalle schmelzen bei 80° und sind leicht in Benzol und Chloroform, aber schwer in kaltem Alkohol und Äther löslich. Die Analyse der Verbindung ergab, daß, wie erwartet, Tetramethylen-hexacarbonsäure-äthylester vorliegt.

0.1802 g Sbst.: 0.3588 g CO_2, 0.1080 g H_2O.

$C_{22}H_{32}O_{12}$. Ber. C 54.06, H 6.62.
Gef. » 54.30, » 6.66.

Die Ausbeute beträgt höchstens 30—35 % der Theorie. Die krystallographische Untersuchung des Tetramethylen-hexacarbonsäure-äthylesters zeigte, daß er zum monoklinen System gehört.

Die Winkelmessung ergab:

$c \wedge a$ 48° 28′; $a \wedge r$ 67° 46′; $c \wedge r$ 63° 46′; $a \wedge p$ 67° 14′.

Hieraus berechnet:

Achsen $a:b:c = 1.565:1:1.542$, $\beta = 131° 32'$.

Also:

$a = \infty P \infty$; $c = oP$; $p = \infty P_2^1$; $r = P\overline{\infty}$.

Die Krystalle sind stets tafelförmig mit gut entwickelter Fläche a, welche öfters quer gestreift ist; Härte 1; Bruch uneben; keine deutliche Spaltung in irgend einer Richtung.

Das im obigen Kondensationsvorgang nebenbei gebildete Öl wurde unter 15 mm Druck fraktioniert. Zuerst ging bei 125—145° eine geringe Menge Destillat über. Dann stieg das Thermometer rasch auf ca. 180°, und das Destillat erstarrte bald zu einer Krystallmasse, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Alle Eigenschaften dieser Substanz — Schmp. (57°), Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse — zeigten, daß sie der Dicarbin-tetracarbonsäure-äthylester, $(CO_2C_2H_5)_2C:C(CO_2C_2H_5)_2$, ist, welcher früher von Bischoff[1]) erhalten worden war. Die Identität wurde weiter durch Zusammenschmelzen mit dem synthetisch gewonnenen Präparat bestätigt.

Die Kondensation von Dibrom-bernsteinsäureester mit Dinatrium-äthan-tetracarbonsäureester scheint bei höherer Temperatur nicht stattzufinden. Ich habe die Versuche in einem Einschlußrohr bei 120—130° und im offenen Gefäß auf dem Wasserbad ausgeführt, aber in beiden Fällen fast ohne Erfolg.

---

[1]) Bischoff, diese Berichte **17**, 2781 [1884].

Kondensation von Iso-dibrombernsteinsäure-äthylester mit Dinatrium-äthan-tetracarbonsäureäthylester.

Isodibrombernsteinsäure wurde nach der Methode von Michael[1]) durch Addition von Brom zu Maleinsäureanhydrid in Chloroformlösung dargestellt. Der Ester dieser Säure, der eine ölige Substanz ist, erwies sich als sehr unbeständig, so daß er nicht ohne weitgehende Zersetzung rektifiziert werden konnte.

Die Kondensation wurde in genau derselben Weise wie beim vorigen Versuch ausgeführt. Auch in diesem Falle erhielt ich ein Krystallgemisch von zwei verschiedenen Formen, welches sich nach genauerer Untersuchung als wiederum aus Äthan-tetracarbonsäureäthylester und Tetramethylen-hexacarbonsäureäthylester vom Schmp. 80° bestehend erwies.

Die Ausbeute beträgt etwa 30% der Theorie.

Hierbei ist ein Zweifel über etwaige Verunreinigung der nach Michael dargestellten Isodibrombernsteinsäure mit Dibrombernsteinsäure völlig ausgeschlossen, weil Fumarsäure, wenn sie auch möglicherweise im angewandten Maleinsäureanhydrid vorkommen könnte, doch bei gewöhnlicher Temperatur Brom nicht addieren würde.

Ferner habe ich mich mit der Verseifung des Tetramethylen-hexacarbonsäureäthylesters mit alkalischen Verseifungsmitteln beschäftigt. Hierbei erwies sich der Ester als sehr unbeständig gegen Alkali, indem er sich schon bei 0° weitgehend und rätselhaft zersetzte. Deshalb ist das Resultat der Verseifung bis jetzt noch nicht aufgeklärt.

422. Paul Rabe und Julius Hallensleben: Über die Bildung eines Äthylenoxydes aus der quartären Base des Phenyl-methyl-oxäthylamins.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

In diesen »Berichten«[2]) haben wir gelegentlich der vergleichenden Untersuchung von 1.2-Hydraminen eine bemerkenswerte Umkehrung der Addition von Basen an Äthylenoxyde beschrieben. Die *Ammoniumbase des Diphenyl-oxäthylamins* zerfällt nämlich beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung im Sinne der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ C_6H_5.CH.N(CH_3)_3.OH \end{matrix} = N(CH_3)_3 + H_2O + \begin{matrix} C_6H_5.CH \\ C_6H_5.CH \end{matrix} > O$$

unter Bildung von symmetrischem *Diphenyl-äthylenoxyd.*

---

[1]) Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] **52**, 292 [1895].

[2]) Diese Berichte **43**, 884 [1910].

Diese Reaktion haben später H. Emde und E. Runne[1]) anders deuten zu müssen geglaubt. Sie hatten aus der analog gebauten *Ammoniumbase des Phenyl-methyl-oxäthylamins* ein Glykol, das *Phenyl-methyl-glykol*,

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ CH_3.CH.N(CH_3)_3OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CH.OH \\ | \\ CH_3.CH.OH \end{matrix},$$

erhalten und nahmen auf Grund ihrer Beobachtung an, daß bei der Spaltung unserer Ammoniumbase primär ebenfalls ein Glykol entstehen und daß aus ihm erst sekundär durch Austritt von Wasser das Diphenyl-äthylenoxyd hervorgehen sollte.

Eine Wiederholung ihres Versuches lehrt aber, daß sich auch aus ihrer Ammoniumbase zunächst das *Phenyl-methyl-äthylenoxyd*, $C_6H_5.CH\overset{O}{\diagup\diagdown}CH.CH_3$, bildet. Demnach haben nicht wir, sondern die HHrn. Emde und Runne ein Reaktionsprodukt übersehen.

1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyd.

15 g des von Emde und Runne gewonnenen Jodmethylates aus Phenyl-methyl-oxäthylamin wurden mit 50 ccm Wasser und überschüssigem Silberoxyd (aus 12 g Silbernitrat) entjodet. Die so erhaltene Lösung der freien Ammoniumbase trübte sich beim Erhitzen plötzlich und gab, in der von uns früher geschilderten Weise weiter behandelt, neben Trimethylamin das durch Wasserdampf-Destillation leicht abtrennbare Äthylenoxyd. Ausbeute 2.5 g oder 40 % der Theorie[2]). Durch Destillation bei gewöhnlichem Druck erhält man ein analysenreines Präparat.

0.2049 g Sbst.: 0.6025 g CO_2, 0.1398 g H_2O.

$C_9H_{10}O$. Ber. C 80.60, H 7.46.

Gef. » 80.20, » 7.63.

Das Oxyd ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 200° bei 752 mm Druck, spezifisch schwerer als Wasser, riecht charakteristisch, verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen und löst sich schwer in Wasser.

Die weitere Untersuchung auch dieses Äthylenoxydes behalten wir uns ausdrücklich vor.

---

[1]) Diese Berichte **43**, 1727 [1910].

[2]) Ohne Zweifel wird sich die Ausbeute durch geringe Abänderung der Versuchsbedingungen, wohl besonders durch Verkürzen der Erhitzungsdauer, noch beträchtlich vermehren lassen. Außerdem isolierten wir noch das β-Phenyl-methyl-glykol vom Schmp. 92—93°. Wir müssen es vorläufig unentschieden lassen, ob dieses Glykol indirekt oder direkt aus der Ammoniumbase entstanden war.

423. K. A. Hofmann, R. Roth, K. Höbold und A. Metzler: Beziehung zwischen Konstitution und Verhalten gegen Wasser bei den Ammonium- und Oxonium-perchloraten.

[Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Schon früher[1]) hat K. A. Hofmann gezeigt, daß die Überchlorsäure als wertvolles Reagens in der organischen Chemie dienen kann, weil sie wie keine andere Säure noch die geringsten Affinitätsbeträge zur Bildung von Ammonium-, Carbonium- und Oxoniumsalzen verwerten läßt, die besonders aus konzentrierter Säure ausgezeichnet gut krystallisieren, während harzige Beimengungen gelöst bleiben.

Im Verhalten gegen Wasser zeigen die Perchlorate auffallend scharf ausgeprägte Unterschiede, wie ja bekanntlich Lithium- und Natriumperchlorat an feuchter Luft zerfließen, während Kalium-, Rubidium- und Caesiumperchlorat so schwer löslich sind, daß sie zum Nachweis und selbst zur quantitativen Bestimmung dieser Elemente verwendet werden.

Wie die Hydrolyse, so beruht nach neueren Anschauungen auch die Löslichkeit von Salzen in Wasser auf der Bildung von Hydraten, die sekundär elektrolytisch oder hydrolytisch zerfallen können, und man darf in diesem Sinne als Ursache von Löslichkeit und Hydrolyse eine Affinität der Stoffe zum Wasser annehmen.

Unsere Versuche bezweckten, die Abhängigkeit dieser Affinität von der chemischen Konstitution bei den Stickstoff- und Sauerstoffperchloraten zu ermitteln.

Wir fanden, daß die quaternären Ammoniumperchlorate, R_4NO_4Cl, bedeutend schwerer löslich sind, als die am Stickstoff noch Wasserstoff enthaltenden Perchlorate der primären, sekundären und tertiären Amine.

Zu den quaternären, den Säurewasserstoff nicht mehr enthaltenden Ammoniumverbindungen gehören auch die Diazoniumsalze, sowie die Salze der Fuchsin- und Methylenblau-Reihe. Die entsprechenden Perchlorate sind sehr schwer löslich, zum Teil sogar fast unlöslich in Wasser. Der Ähnlichkeit mit den quaternären Ammoniumbasen entsprechend, bildet auch das Diphenyljodoniumhydroxyd ein sehr schwer lösliches Perchlorat.

Unter den Oxoniumperchloraten sind die sekundären vom Typus $R_2O.HO_4Cl$ in Wasser leicht löslich bezw. weitgehend hydrolysierbar, während die tertiären vom Typus $R_3O.O_4Cl$, wie z. B. Dimethyl-*p*-

[1]) Diese Berichte 39, 3146 [1907]; 42, 4856 [1909]; 43, 178, 183, 1080 [1910].

methoxy-pyroxoniumperchlorat im Vergleich mit dem Dimethylpyron- und dem Xanthonperchlorat schwer löslich bezw. wenig hydrolysierbar sind.

Die Affinität von Stickstoff- und Sauerstoffperchloraten zum Wasser nimmt demnach auffallend ab, wenn der Säurewasserstoff unter Wasseraustritt das Salzmolekül verläßt. Auch bei den Metallperchloraten findet man, daß die wasserfrei krystallisierenden, z. B. Kalium-, Rubidium-. Caesium-, Thalliumperchlorat, schwer löslich sind, während die wasserhaltigen Aquosalze der anderen Metalle, wie Lithium-, Natrium-, Magnesium- Calcium-, Blei-, Chrom-, Eisen-, Kupferperchlorat leicht löslich sind.

Nach Werner[1]) entstehen diese Aquosalze aus Metallhydroxyd und Säure nach dem Schema $XH + O<^{H}_{Me} = XH.O<^{H}_{Me} = X[HOHMe]$ und enthalten also noch den Säurewasserstoff ebenso wie die Salze der Ammoniakbasen, deren Bildungsvorgang ganz analog verläuft:

$$XH + NH_3 = XH.NH_3 = X[H_4N].$$

Wenn auch vielleicht ein Affinitätsausgleich zustande kommt, bei dem alle Wasserstoffatome durch gleiche Affinitätsbeträge an den Stickstoff der Ammoniumsalze oder an den Sauerstoff der Aquosalze gebunden sind, so bleiben doch an den Wasserstoffatomen oder an einem derselben Affinitätsbeträge (Nebenvalenzen) übrig, die nach außen wirkend z. B. Ammoniak- oder Wassermoleküle binden können. So entstehen die »anomalen« Ammoniaksalze

$$X.H :::(NH_3)_2,\ X.H \vdots\vdots\vdots (NH_3)_3,\ X.H \vdots\vdots\vdots\vdots (NH_3)_4$$

und die allbekannten überaus zahlreichen Hydrate.

Zur Bildung sehr beständiger Hydrate ist nun die Ueberchlorsäure besonders befähigt, z. B.

$$ClO_4H \cdots OH_2,\ ClO_4H :::(OH_2)_2,\ ClO_4H \vdots\vdots\vdots (OH_2)_3,$$

d. h. von ihrem Säurewasserstoff gehen sehr erhebliche[2]) Affinitätsbeträge aus, die zur Vereinigung mit dem Wasser, d. h. zur Lösung und event. zur Hydrolyse führen.

Danach ist zu erwarten, daß bei sonst ähnlicher Konstitution die den Säurewasserstoff noch enthaltenden Perchlorate löslicher bezw. leichter hydrolysierbar sind als die übrigen, was mit den Tatsachen übereinstimmt.

---

[1]) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1909. S. 229.

[2]) Die Wärmetönung bei der Vereinigung von ClO_4H mit $1H_2O$ beträgt 7720 Cal., mit 2 Mol. H_2O 11700 Cal. u. s. f.

Experimenteller Teil.

I. Ammoniumperchlorate.

Die methylierten und äthylierten Ammoniumperchlorate,

$NRH_3.O_4Cl$, $NR_2H_2.O_4Cl$. $NR_3H.O_4Cl$,

sind gleich dem Ammoniumperchlorat selbst in Wasser leicht löslich.

Das Trimethyl-ammoniumperchlorat, $(CH_3)_3NH.O_4Cl$ (ber. Cl 22.23. gef. Cl 22.41) bildet doppeltbrechende Prismen mit aufgesetzten Pyramiden von paralleler Auslöschungsrichtung. Bei 17° lösen sich in 100 ccm Wasser mehr als 20 g des Salzes.

Sehr leicht löslich mit saurer Reaktion ist das Perchlorat vom Trimethylaminoxyd, $(CH_3)_3NO.HO_4Cl$. das in leicht zerfließenden, doppeltbrechenden, würfelähnlichen Kryställchen beim Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure entsteht und. im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, dieser Formel entspricht.

0.1419 g Sbst. (nach Dumas): 0.0106 g N. — 0.2666 g Sbst. (nach Schmelzen mit Soda): 0.2270 g AgCl.

$(CH_3)_3NO.HO_4Cl$. Ber. N 7.95, Cl 20.26.
Gef. » 7.46, » 21.08.

Verpufft beim Erhitzen oder beim Schlag mit dem Hammer.

Äthylendiamin-perchlorat, $C_2H_4N_2H_4.2HO_4Cl$ (ber. Cl 27.30. gef. 26.82), bildet derbe Prismen, die parallel der Länge auslöschen und sich bei 17° in etwa dem gleichen Gewicht Wasser lösen. Auch das Trimethylendiamin-perchlorat ist in Wasser sehr leicht löslich.

Tetramethyl-ammoniumperchlorat bildet nach Groth tetragonale pseudokubische Krystalle. Wir fanden die Löslichkeit auf 100 Tle. Wasser bei 12° = 0.341, bei 19° = 1.008, bei 25° = 1.554 g Perchlorat. Zersetzung beginnt oberhalb 300°.

Tetraäthylammoniumperchlorat, $(C_2H_5)_4NO_4Cl$ (ber. Cl 15.64. gef. Cl 15.42), dem vorigen ähnlich, zerfällt oberhalb 300°. Löslichkeit auf 100 Tle. Wasser bei 17° = 2.392 g.

Äthyl-trimethyl-ammoniumperchlorat, $(C_2H_5)(CH_3)_3NO_4Cl$ (ber. Cl 18.91, gef. Cl 18.72), bildet lange, rechtwinklig verwachsene Prismen, die parallel zur Länge auslöschen und gegen 300° zerfallen: 100 Tle. Wasser lösen bei 17° = 11.06 g, bei 20° = 11.97 g.

Bromäthyl-trimethyl-ammoniumperchlorat. $(C_2H_4Br)(CH_3)_3NO_4Cl$ (ber. ClO_4 37.32. gef. ClO_4 36.82). bildet fast rechteckige Tafeln von sehr lebhaften Polarisationsfarben, die gegen 200° unter Zersetzung schmelzen; 100 Tle. Wasser lösen bei 19° = 3.59 g.

Cholin-perchlorat = Oxyäthyl-trimethyl-ammoniumperchlorat. $(C_2H_4.OH)(CH_3)_3NO_4Cl$. aus absolutem Alkohol umkrystal-

lisiert, sonst wasserhaltig, glänzende, fast rechteckige Platten, Auslöschung parallel den Diagonalen. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° = 0.89 g. Entfärbt Permanganatlösung nicht.

Neurin-perchlorat = Vinyl-trimethyl-ammoniumperchlorat $(C_2H_3)(CH_3)_3NO_4Cl$ (ber. ClO_4H 54.17, gef. 54.20, 54.37), bildet sehr charakteristische knochenförmige, kurzprismatische Krystalle, kaum doppeltbrechend, meist wirbel- bis skelettartig an einander gewachsen. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° = 5.764 g. Entfärbt Permanganatlösung sofort, wird von 30-prozentigem Hydroperoxyd gelöst und beim Einengen im Vakuum unverändert abgeschieden.

Betain-perchlorat = Trimethyl-glycinperchlorat, $(C_2H_3O_2)(CH_3)_3NO_4Cl$ (ber. ClO_4H 46.21, gef. ClO_4H 46.61), doppeltbrechende Platten, 100 ccm Lösung bei 19° = 17.73 g.

Bis auf das Betainperchlorat, in dem die Carboxylgruppe ihren Einfluß geltend macht, sind demnach die Perchlorate der quaternären Ammoniumbasen im Vergleich mit den nur teilweise alkylierten Salzen in Wasser wenig löslich.

Das Diphenyl-jodoniumperchlorat, lange, kugelig verfilzte, farblose, doppeltbrechende Nadeln, schließt sich den quaternären Ammoniumperchloraten an. 100 Tle. Wasser lösen bei 19.6° 0.624 g.

Die quaternäre Ammoniumgruppe $>N(CH_3)_2X$, enthalten Malachitgün, Krystallviolett und Methylenblau. Ihre Perchlorate sind in Wasser so schwer löslich, daß nur auf colorimetrischem Wege eine annähernde Bestimmung ausgeführt werden konnte. Danach lösen 100 ccm Wasser von 15° ca. 0.007 g Malachitgrünperchlorat, 0.00014 g Krystallviolettperchlorat, 0.0007 g Methylenblauperchlorat. Durch freie Überchlorsäure wird die Löslichkeit noch weiter herabgedrückt.

Die Salzgruppe des Fuchsins, $NH_2.X$, enthält zwar noch Wasserstoff, entspricht aber, nach der Stärke der daraus hervorgehenden Base zu urteilen, den Salzen quaternärer Ammoniumbasen und nicht den Ammoniaksalzen. So ist auch das Fuchsin-perchlorat in Wasser schwer löslich: 100 ccm Wasser von 15° lösen ca. 0.28 g.

Dagegen sind die Perchlorate von Leukofuchsin, Leukomethylviolett und Leukomethylenblau leicht löslich.

Das Fuchsin-tetraperchlorat entsteht aus dem Monoperchlorat unter einer Mischung von 60-proz. Überchlorsäure und Äther als dunkelorange- bis kupferfarbenes Krystallpulver, das im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert wurde.

0.1485 Sbst. (nach Dumas): 0.0091 g N. — 0.2071 g Sbst. (nach der Sodaschmelze): 0.1691 g AgCl.

$C_{19}H_{17}N_3, 4ClO_4H$. Ber. N 6.10, Cl 20.64.
Gef. » 6.14, » 20.22.

Zersetzung erfolgt erst gegen 300°. Wasser spaltet in freie Überchlorsäure und das Monoperchlorat.

Die quaternäre Diazoniumgruppe, $\frac{N:N}{X}$, bildet, wie schon früher[1]) mitgeteilt wurde, ausgezeichnet krystallisierte, schwer lösliche Perchlorate. Neuerdings wurde gefunden, daß *p*-Phenylendiamin, Dimethyl-*p*-phenylendiamin, *p*-Amidoacetanilid, *m*-Phenylendiamin gleichfalls schwer lösliche Diazoniumperchlorate liefern, während von *o*-Phenylendiamin, *o*- und *p*-Amidophenol keine Krystalle erhalten wurden. Z. B. fallen aus einer eiskalten Lösung von 0.5 g *p*-Phenylendiaminchlorhydrat und 7 ccm 20-proz. Überchlorsäure in 25 ccm Wasser auf Zusatz von 0.5 g Natriumnitrit alsbald lange, blaßgelbe, doppeltbrechende Nadeln in fast quantitativer Ausbeute nieder. An Explosivkraft übertrifft dieses Disdiazoniumperchlorat alle uns bekannten Stoffe.

Alkaloid-Perchlorate.

Sehr bedeutende Unterschiede in der Löslichkeit zeigen die Perchlorate der Alkaloide, doch ist es bei der komplizierten und zum Teil nur unvollkommen bekannten Konstitution dieser Stoffe vorerst nicht möglich, einen Zusammenhang zwischen Struktur und Löslichkeit aufzufinden.

Nicht gefällt werden aus essigsaurer Lösung durch überschüssige 20-proz. Überchlorsäure: Chinin, Chinidin, Kairin, Thallin, Nicotin, Piperidin, Piperazin, Solanin.

Gefällt werden: Cinchonin, Strychnin, Brucin, Morphin, Cocain, Antipyrin.

Cinchonin-perchlorat, Ci, $2ClO_4H$, schräg abgeschnittene Prismen, bleibt bei 12° in Gegenwart von 6 % freier Überchlorsäure nur zu 0.3 g auf 100 g Wasser gelöst.

Strychnin-perchlorat, St, $1ClO_4H$, lange Nadeln, fällt bei 5° in Gegenwart von 2 % freier Überchlorsäure fast vollkommen aus und löst sich auch in reinem Wasser von 15° pro 100 ccm nur zu ca. 0.22 g.

Brucin-perchlorat, Br, $1ClO_4H$, Platten von rhombischem Umriß, bleibt bei 18° auf 100 ccm 2-proz. Überchlorsäure nur zu ca. 0.15 g gelöst.

Morphin-perchlorat, M, $1ClO_4H$, seidenglänzende Nadeln, löst sich bei 15° in 100 ccm 4-proz. Überchlorsäure zu ca. 0.44 g.

[1]) Diese Berichte **39**, 3146 [1906].

Cocain-perchlorat, Co, 1 ClO_4H, lange Nadeln, löst sich bei + 6° in 100 ccm 8-proz. Überchlorsäure zu ca. 0.26 g.

Obwohl diese Bestimmungen nur annähernd genau sind, zeigen sie doch, daß die Überchlorsäure sich zur Abscheidung der genannten Alkaloide vorzüglich eignet.

II. Oxonium-perchlorate.

Zu den früher[1]) beschriebenen Oxonium-perchloraten sind nachzutragen:

Anisaldehyd-perchlorat krystallisiert aus der ätherischen Lösung von 3 ccm Anisaldehyd und 3 ccm 70-proz. Überchlorsäure nach längerem Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd in fast farblosen Prismen oder Platten von rhombischem Umriß, die an der Luft fast augenblicklich zerfließen und der Zusammensetzung 2 Anisaldehyd, 1 ClO_4H entsprechen.

Ber. Cl 9.53. Gef. Cl 10.01.

Chrysochinon-perchlorat aus der Lösung von Chrysochinon in Tetrachloräthan mittels 70-proz. Überchlorsäure im Vakuum abgeschieden, bildet dunkelviolett gefärbte Prismen, die bei ca. 190° verpuffen.

0.1940 g Sbst.: 0.4314 g CO_2, 0.0608 g H_2O. — 0.1942 g Sbst. verbrauchten bei der Titration 5.4 ccm $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge.

$C_{18}H_{10}O_2, ClO_4H$. Ber. C 60.33, H 3.07, Cl 9.91.
Gef. » 60.65, » 3.51, » 9.87.

Wasser spaltet sofort in freie Überchlorsäure und reines Chrysochinon vom Schmp. 237°.

Vom Anthrachinon und vom Anthranol konnte kein Perchlorat erhalten werden.

Benzhydrol gibt mit Überchlorsäure von 70 % sofort einen rötlichgelben Krystallbrei. Wir konnten aber dieses Perchlorat, das vermutlich dem Triphenylcarbinol-perchlorat entspricht, nicht isolieren, sondern erhielten nur den Benzhydroläther, $(C_{13}H_{11})_2O$, der durch Schmp. 109° und Analyse identifiziert wurde.

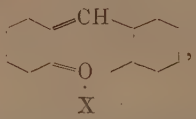
Phenyläther und Diphenylenoxyd verbinden sich nicht mit 70-proz. Überchlorsäure; fügt man aber zu den Mischungen unter Tetrachlorkohlenstoff Brom und engt dann im Vakuum ein, so krystallisieren die bromierten Äther mit einem Gehalt an Überchlorsäure aus, der annähernd den Formeln $(C_{12}H_6Br_2O)_3$, 1 ClO_4H bezw. $(C_{12}H_8Br_2O)_2$, 1 ClO_4H entspricht.

Durch Wasser werden die Krystalle gespalten, ohne daß Brom oder Bromwasserstoff frei wird.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 4856 [1909]; **43**, 178, 183 [1910].

Vom Xanthydrol als Pseudobase leiten sich nach A. Werner[1]) die Xanthoxoniumsalze,



ab, die aber nur in Form ihrer Doppelsalze mit Eisenchlorid, Platinchlorwasserstoffsäure und Quecksilberchlorid abgeschieden werden konnten. Als einfaches, gut krystallisiertes Salz erhielten wir das Xanthoxoniumperchlorat aus der ätherischen Lösung von 2 g Xanthydrol und 3 ccm 70-proz. Überchlorsäure in Form von intensiv citronengelben Kryställchen, die gegen 235° sich zersetzen und in Tetrachloräthan mit gelber Farbe löslich sind.

0.2290 g Sbst.: 0.4671 g CO_2, 0.0704 g H_2O. — 0.3324 g Sbst., mit $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge titriert, verbrauchen 12.0 ccm.

$C_{13}H_9O.ClO_4$. Ber. C 55.61, H 3.21, Cl 12.67.
Gef. » 55.62, » 3.44, » 12.60.

Zwar erfolgt durch Wasser schließlich vollkommene Hydrolyse unter Abscheidung von reinem Xanthydrol, Schmp. 125°, aber gegen Luftfeuchtigkeit ist das Xanthoxoniumperchlorat ungleich beständiger, als das von K. A Hofmann und A. Metzler früher[2]) beschriebene hellgelbe Xanthonperchlorat. Die Salzgruppe des Xanthoxoniums mit tertiär gebundenem Sauerstoff, $\overset{=O-}{\underset{X}{\cdot}}$, ist also beständiger als die des sekundär gebundenen Sauerstoffs im Xanthonsalz. Die Affinität zum Wasser nimmt demnach wie bei den Ammoniumperchloraten so auch bei den Oxoniumperchloraten ab, wenn der Säurewasserstoff unter Wasserabspaltung austritt.

Das interessanteste Beispiel hierfür hat kürzlich[3]) A. v. Baeyer aufgefunden. Das Perchlorat des Dimethyl-*p*-methoxy-pyroxoniums mit der Gruppe $\overset{\diagup\!=}{O.ClO_4}$ fällt in Gegenwart von wäßriger, 20-proz. Überchlorsäure sofort als Krystallbrei nieder, läßt sich unzersetzt aus heißem Holzgeist umkrystallisieren und reagiert mit Wasser zunächst neutral. Dagegen hat das Dimethylpyron-perchlorat eine so große Affinität zum Wasser, daß es von uns nicht krystallisiert, sondern nur als Sirup erhalten werden konnte.

---

[1]) Diese Berichte **34**, 3300 [1901].
[2]) Diese Berichte **43**, 178 [1910]. [3]) Diese Berichte **43**, 2341 [1910].

424. K. A. Hofmann: Zur Kenntnis der Zirkonerde und der Erbinerde aus Titanatmineral.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Über seltene Erden aus Euxenit und verwandten Mineralien habe ich in Gemeinschaft mit W. Prandtl[1]), O. Burger[2]), G. Bugge[3]) und H. Kirmreuther[4]) mehrfach Mitteilung gemacht.

Besonderes Interesse bot die von anderen Forschern bisher nur in mangelhafter Reinheit untersuchte Erbinerde wegen ihrer eminenten auswählenden Lichtabsorption und wegen der Fähigkeit, als festes Oxyd bei mäßiger Glühhitze ein völlig diskontinuierliches Emissionsspektrum zu liefern. Daneben wurde gefunden, daß in einem von Krantz als Euxenit von Brevig bezeichneten Mineral Zirkonerde vorkommt, der eine fremde Erde (Euxenerde genannt) anhaftet.

Nun führten die Untersuchungen von O. Hauser und F. Wirth[5]) zu dem Ergebnis, daß in typischen Euxeniten Zirkonerde nicht vorkommt, und daß Zirkonerde aus Wöhlerit, Uhligit, Eudialyt, Katapleit, Mosandrit und Zirkon keine analytisch verwandte neue Beimengung enthält.

Ich habe bei der Fortführung meiner früheren Arbeiten gefunden, daß die reinsten Stücke des von mir hauptsächlich verwendeten Minerales sich von typischem Euxenit durch einen sehr hohen Titangehalt unterscheiden und sich der Zusammensetzung nach einem Titanat $3\,TiO_2, 2\,RO$ nähern, und daß sie Zirkonerde enthalten, deren Bogenspektrum fremde Linien aufweist und deren Äquivalentgewicht auch bei sorgfältiger Reinigung mittels Hydroperoxydfällung über dem der Zirkonerde aus Zirkonsilicat liegt.

Die genaue Untersuchung der Erbinerde aus dem bezeichneten Mineral hat ergeben, daß durch Krystallisation des Acetylacetonates und des Ammoniumdoppeloxalates, sowie durch teilweise Zersetzung des Sulfates das Neo-Erbium von Hofmann und Burger[6]) nicht mehr wesentlich verändert wird, nur steigt das Atomgewicht von 167.43 auf 167.68, weil sich noch Spuren von Holmium und Dysprosium entfernen lassen.

---

[1]) Diese Berichte **34**, 1064 [1901]. [2]) Diese Berichte **41**, 308 [1908].
[3]) Diese Berichte **41**, 3783 [1908].
[4]) Ztschr. f. phys. Chem. **71**, 3, 312 [1910].
[5]) Diese Berichte **43**, 1807 [1910]. [6]) Diese Berichte **41**, 308 [1908].

Analyse des Minerals.

Durch sorgfältige Auslese des mir von Dr. Krantz in Bonn als Euxenit von Brevig zugesendeten Materials gelang es, Stücke zu gewinnen, die fast kieselsäurefrei waren: glänzend schwarz, mit braunem Strich, Brechungsindex höher als 1.7, nur wenige, sehr kleine dunkle Einschlüsse enthaltend, spez. Gewicht bei $20^0 = 4.98-5.01$.

Als Mittel von zwei gut übereinstimmenden Analysen wurde gefunden: 2.80 % Glühverlust, 4.65 % Nb_2O_5, 45.74 % TiO_2, 36.17 % seltene Erden, 0.53 % SiO_2 [1]), 0.33 % PbO, 2.83 % ZrO_2, 2.06 % Fe_2O_3, 2.73 % U_3O_8, 1.60 % CaO.

Die seltenen Erden enthalten an gefärbten Elementen neben Didym namentlich Erbium und Holmium in beachtenswerter Menge. Das durchschnittliche Äquivalentgewicht der seltenen Erdmetalle wurde nach der Sulfatmethode = 41.15 gefunden.

Entsprechend dem geringen Urangehalt beträgt die Gesamtstrahlung nur $^1/_{32}$ von der der Pechblende.

Durch wiederholtes Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure wird das Mineral gänzlich aufgeschlossen, während nach Naumann-Zirkel Euxenit von Säuren nicht angegriffen wird und deshalb durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium aufgeschlossen werden muß.

Zur Identifizierung der Zirkonerde wurde das Kaliumdoppelfluorid dargestellt: ZrF_6K_2, farblose, glänzende, doppeltbrechende, zugespitzte Prismen mit 43.3 % Oxyd und 61 33 % Alkalisulfat statt berechnet 43.35 % Oxyd und 61.58 % Sulfat. An diesem Oxyd fand Eberhard das reine Zirkonspektrum. Außer durch Fluoridkrystallisation ließ sich das Zirkonium von dem in ziemlicher Menge begleitenden Scandium auch durch Fällung mit Natriumjodat trennen, wobei Scandium gelöst blieb.

Als nun die Mutterlaugen von der Fluoridkrystallisation durch wiederholtes Schmelzen des Oxydes mit Kaliumcarbonat, Auswaschen mit Wasser und Salzsäure von Eisen und Titan großenteils befreit wurden, hinterblieb ein weißes Oxyd, das die Phosphorsalzperle in der Oxydations- und in der Reduktionsflamme milchweiß trübte, ein spez. Gewicht von 6.3 und ein Äquivalentgewicht von 36.2 für das Oxyd zeigte. Im Bogenspektrum waren außer Zirkon- und einigen Titanlinien als unbekannte Linien wahrzunehmen:

4519.6 | 4322.65 | 3682.43 | 3662.29 | 3253.83 | 3194.30 | 3031.32.

Die Trennung vom Titan gelingt durch Fällung des bei 360° getrockneten Sulfates aus wäßriger Lösung mittels konzentriertem Hydro-

[1]) Der früher gefundene hohe Kieselsäuregehalt ist wahrscheinlich durch Beimengung von viel Yttrotitanit zu erklären.

peroxyd. Das titanfreie Material hatte das spezifische Gewicht bei $18^0 = 6.628$ und für das bei 450^0 konstante Sulfat das Äquivalentgewicht des Oxydes = 34.46. Bei 575^0 entweicht Schwefelsäureanhydrid, und der Rückstand gibt an Wasser fast nur Zirkonsulfat ab. Die fremden Linien waren auch nach der Abtrennung des Titans neben den Zirkonlinien noch vorhanden; doch müßte, um deren Bedeutung sicher beurteilen zu können, ein Ausgangsmaterial gefunden werden, in dem die fragliche Substanz in erheblich größerer Menge vorkommt als in dem mir zu Gebote stehenden.

Dagegen bieten die durch Oxalsäurefällung abgeschiedenen Erden ein sehr günstiges Material für die Darstellung der gefärbten Ytterden.

Neo-Erbium.

Zur Reinigung wurde außer den früher[1]) erwähnten Methoden die Krystallisation des Ammoniumdoppeloxalates nach Auer von Welsbach benutzt, wobei sich Holmium und Dysprosium vor dem Erbium ausscheiden. In ähnlichem Sinne wirkt die fraktionierte Krystallisation des Acetylacetonates aus Alkohol.

Die Entfernung der mit dem Erbium in die Mutterlaugen ziehenden letzten Beimengungen an Thulium und Ytterbium gelingt auch bei sehr reinem Erbium noch durch Erhitzen des Sulfates auf 845^0 während 10 Stunden und Lösen in Wasser, wobei die schwächer basischen Teile zurückbleiben. Erhitzt man das gelöste Erbiumsulfat nach dem Eindampfen auf 950^0 während 30 Minuten, so bleibt Erbiumoxyd als wasserunlöslich größtenteils zurück, während stärker basische Erden als noch lösliche Sulfate sich mit Wasser auswaschen lassen.

Die nun folgenden Angaben beziehen sich auf ein Erbiummaterial, das auch bei wiederholter Anwendung der erwähnten Methoden im Spektrum und Äquivalentgewicht keine Differenzierung mehr erkennen ließ.

Zur Entfernung von Platin, Eisen, Calcium, Alkalien und sonstigen aus den Reagenzien und Geräten stammenden Beimengungen wird die Chloridlösung 48 Stunden lang mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das Filtrat mit Ammoniak gefällt, das Hydroxyd in Salpetersäure gelöst und mit Oxalsäure das hell rosenrote Oxalat gefällt: stark doppeltbrechende, rosettenförmig gruppierte Krystallflitter. Dieses Oxalat entspricht nicht der bisher angegebenen Formel mit $9H_2O$, sondern der wasserreicheren $Er_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$, auch wenn man wochenlang an der Luft trocknet.

Ber. Oxyd 49.17. Gef. Oxyd 49.21, 49.06, 49.01.

[1]) Diese Berichte **41**, 308 [1910].

Nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz hinterbleibt das Trihydrat.

1.0648 g Sbst. (nach dem Verglühen): 0.6254 g Oxyd. — 0.5246 g Sbst. (nach dem Verglühen): 0.3074 g Oxyd. — 0.7630 g Sbst.: 0.4486 g Oxyd. — 0.3926 g Sbst.: 0.1625 g CO_2, 0.0378 g H_2O.

$Er_2(C_2O_4)_3+3H_2O$. Ber. Er_2O_3 58.65, C 11.02, H 0.92.
Gef. » 58.72, 58.59, 58.79, » 11.29, » 1.07.

Wie schwach basisch das Erbiumoxyd ist, zeigt die Tatsache, daß bei längerem Erhitzen des Oxalates auf 575° fast reines Oxyd hinterbleibt: 0.5468 g Rückstand statt 0.5431 g Oxyd. Das Carbonat zerfällt also schon bei dieser Temperatur fast vollständig. Bei 845° entsteht das absolut reine Oxyd. Auch der Schwefelsäurerest wird durch Glühen (bei 1055°) gänzlich ausgetrieben, wie später gezeigt werden soll.

Das rein rosafarbene Oxyd wird durch Kathodenstrahlen, wie sie ein großer Funkeninduktor mit Wehnelt-Unterbrecher liefert, nicht zum Leuchten gebracht, sendet aber, in einer Spiritus- oder Gasflamme glühend, grünes, diskontinuierliches Licht aus. Hierüber wie über das im reflektierten Licht erscheinende linienreiche Absorptionsspektrum wurde von mir schon anderweitig[1]) berichtet.

Neuerdings hat sich gezeigt, daß das Reflexspektrum des Erbiumoxydes in Verdünnung mit anderen Oxyden ungeändert bleibt, wenn keine Bindung eintritt. Kommt solche zustande, so verschwinden die Linien, und an ihre Stelle treten unscharfe Absorptionsbänder.

Löst man z. B. Erbiumoxyd und Magnesiumoxyd entsprechend dem Atomverhältnis 1 : 24 in verdünnter Salpetersäure, dampft ein und glüht, so zeigt das hinterbleibende Oxydgemisch die Hauptlinien der grünen Gruppe der Lage nach ganz unverändert:

$$\lambda = 527.5,\ 526.3,\ 525.6,\ 523.7,\ 521.8,\ 520.4,\ 519.3.$$

Dasselbe gilt von mechanischen Mischungen aus Erbiumoxyd mit Magnesia, Zirkonerde, Tonerde, Titandioxyd, auch wenn die Durchmengung den äußersten Grad der Verteilung erreicht hat. Bei dem Mischungsverhältnis von 1 Er auf 245 Al sind außer den Oxydlinien im grünen auch noch die im roten Gebiet sichtbar.

Dagegen bieten die beim Glühen der gemischten Nitrate hinterbleibenden Verbindungen von Erbiumoxyd mit Zirkonerde, Tonerde, Titandioxyd ganz andere Absorptionsbilder.

Z. B. Erbium mit Zirkon als Oxyd im Atomverhältnis 1 : 1.07 verbunden: 664—646 starkes Band, 549—543 mäßig starkes Band, 529—517 starkes Band, 492—486 mäßig starkes Band.

---

[1]) Diese Berichte **41**, 3783 [1908]; Zeitschr. f. physik. Chem. **71**, 312 [1910].

Bei dem Atomverhältnis 1 Er zu 4.3 Zr gewahrt man nur von 526—517 ein Absorptionsband.

Auch Erbiumtitanat und Erbiumaluminat zeigen nur das Band 524.6—517.5, wenn das saure Oxyd stark überwiegt. Kühlung mit flüssiger Luft bewirkt keine Linienauflösung der bandartigen Absorption im reflektierten Licht, nur wird dann auch noch das Band 661—646 sichtbar.

Der Lage nach stimmen diese Bänder mit den Liniengruppen überein, die das reine Oxyd oder das nur mechanisch gemengte Oxyd zeigt; nach dem Habitus gleichen sie den Absorptionen der gelösten Salze oder des Acetylacetonates. Dies bestätigt die früher[1]) von mir entwickelte Ansicht, daß bei Betätigung der Nebenvalenzen des Erbiumatoms gegen sauerstoffhaltige Moleküle die lichtabsorbierenden, gelockerten Valenzelektronen gebunden werden.

Rohes, viel Yttererden enthaltendes Oxyd zeigt die stärkeren Reflexlinien des reinen Erbiumoxydes nach Lage und Schärfe unverändert, woraus man schließen darf, daß diese Oxyde lediglich Gemische und nicht, wie man angenommen hat, Verbindungen der Erdoxyde sind.

Zur Äquivalentgewichtsbestimmung eignet sich die Synthese und die Analyse des bei 575° gewichtskonstanten Sulfates, wenn man während des Erhitzens, Erkaltens und Wägens den Zutritt von feuchter Luft ausschließt.

1.	0.3117 g	Oxyd	lieferten	0.5070 g	Sulfat	und	dieses	0.3117	g	Oxyd.
2.	0.4486 »	»	»	0.7296 »	»	»	»	0.44863	»	»
3.	0.3718 »	»	»	0.6048 »	»	»	»	0.3718	»	» .

Daraus folgen für Er^{III} die Atomgewichte 167.67, 167.73, 167.64, wenn O = 16 und S = 32.07 angenommen werden.

Da 1, 2, 3 mit verschiedenen, aus der Ammonoxalat-Krystallisation gewonnenen Präparaten durchgeführt wurden, ist das Mittel R^{III} = **167.68** der durch die vorerwähnten Methoden erreichbare Endwert für die beim Erhitzen des Sulfates auf 845° löslich bleibenden Fraktionen. Spektralanalytisch war kein Ytterbium mehr nachzuweisen. Dagegen enthalten die bei 845° am leichtesten zersetzbaren und damit in Wasser unlöslich werdenden Anteile etwas Ytterbium und wohl auch Spuren von Thulium, jedoch so wenig, daß das Atomgewicht nicht wesentlich dadurch beeinflußt wird.

0.5431 g Oxyd lieferten 0.8830 g Sulfat und dieses 0.5432 g Oxyd daraus folgt für R^{III} = 167.88.

---

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. **71**, 312 [1910].

Wird das Sulfat des reinsten Erbiums bedeutend über 575° erhitzt, so tritt allmählich das basische Sulfat $Er_2O_3.SO_3$ auf, aber erst bei 845° erfolgt dieser Vorgang für analytische Zwecke hinreichend schnell[1]).

0.8830 g Sulfat blieben bei 575° während 34 Stunden konstant, wogen nach 18-stündigem Erhitzen auf 650° = 0.8816 g, nach 6-stündigem Erhitzen auf 750° = 0.8796 g, wurden bei 845° konstant = 0.6566 g, nahmen bei 950° wieder ab und wurden bei 1055° mit 0.5432 g als Oxyd konstant.

Der bei 845° beobachtete Haltepunkt entspricht dem basischen Sulfat $Er_2O_3.SO_3$ mit 17.24 % SO_3 berechnet, 17.27 % SO_3 gefunden. Zu demselben Resultat führte der Versuch mit dem völlig reinen Erbiumsulfat 2 der vorausgehenden Atomgewichtsbestimmung.

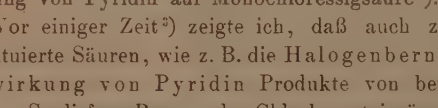
425. O. Lutz: Über eine eigenartige Reaktion der Maleinsäure.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Die Rolle des Pyridins und Chinolins als Mittel, welche Halogenwasserstoff leicht abspalten, ist allbekannt. Hierbei entstehen meistens Körper ungesättigten Charakters, indem Halogen und Wasserstoff von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen abgetrennt werden. In anderen Fällen wird das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe entnommen, und es tritt gleichzeitig Substitution durch die erwähnten Basen ein, indem Körper von Betaincharakter entstehen, wie z. B. bei der Einwirkung von Pyridin auf Monochloressigsäure[2]).

Vor einiger Zeit[3]) zeigte ich, daß auch zweibasische, halogensubstituierte Säuren, wie z. B. die Halogenbernsteinsäuren, bei der Einwirkung von Pyridin Produkte von betainartigem Charakter bilden. So liefern Brom- oder Chlorbernsteinsäure und Pyridin in wäßriger oder alkoholischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Verbindungen, denen ich nach ihrem Verhalten eine der nachfolgenden beiden Strukturformeln zuschreiben mußte:



I. $C_5H_5N.CH.COOH$ / $CH_2.COO$ oder II. $O.CO$ / $C_5H_5N.CH.CH_2.COOH$

[1]) cf. Brill, Zeitschr. f. anorg. Chem. **47**, 467.

[2]) Vongerichten, diese Berichte **15**, 1251 [1882].

[3]) Chem. Zentralbl. **1900**, II, 1011; Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **41**, 1579 [1909].

Welche von den beiden Formeln den Vorzug verdient, konnte bisher nicht entschieden werden. Ich nannte diese Verbindungen Pyridinamino-bernsteinsäuren[1]). Sie drehen die Ebene des polarisierten Lichts, wenn von optisch-aktivem Material ausgegangen wird, bilden anscheinend nur einwertige Salze mit Basen und halten das Pyridin ziemlich fest; man kann sie ohne merkliche Zersetzung aus verdünnter Salzsäure und Alkohol umkrystallisieren.

Aus *l*-Brombernsteinsäure konnte derart eine in salzsaurer und alkalischer Lösung rechtsdrehende, aus *d*-Chlorbernsteinsäure unter gleichen Verhältnissen eine linksdrehende, aus *dl*-Brombernsteinsäure eine inaktive Verbindung dargestellt werden. Die folgende Tabelle gibt einige physikalische Konstanten dieser drei optisch-isomeren Säuren:

Tabelle 1.

	Schmp. (zers.) °	D_4^{18}	Löslichkeit in 100 Tln. Wasser bei 18°	$[\alpha]_D$ in verdünnter Salzsäure; c = 5
d-Säure	190—191	1.435	1.67	+ 10.6°
l-Säure	190—191	1.435	1.64	+ 10.5°
dl-Säure	191—192	1.435	1.68	—

In der Tabelle 1 bedeutet D_4^{18} das spezifische Gewicht; die Wägungen sind auf den luftleeren Raum reduziert worden. $[\alpha]_D$ ist das spezifische Drehungsvermögen bei Natriumlicht: 1 g Säure wurde in Wasser unter Zusatz von 5 ccm 2-*n*. Salzsäure gelöst; die Lösung wurde zu 20 ccm aufgefüllt. Aus gleichen Mengen Rechts- und Linkssäure konnte ebenfalls die *dl*-Säure gewonnen werden. Diese Tatsache ist für die späteren Überlegungen von Wert.

Dubreuil[2]) führte die gleiche Einwirkung von Pyridin auf *dl*-Brombernsteinsäure unter anderen Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen aus und meinte, zu wesentlich anderen Resultaten gelangt zu sein. Er erhielt sowohl in hochkonzentrierter, wäßriger, als auch alkoholischer, auf 30° erwärmter Lösung der *dl*-Brombernsteinsäure mit Pyridin eine Verbindung, welche er für saures fumarsaures Pyridin, COOH.CH:CH.COOH, C_5H_5N, hielt.

Bei der Wiederholung dieser Versuche von Dubreuil unter genauer Einhaltung seiner Versuchsbedingungen fand ich, daß sowohl in alkoholischer als in wäßriger Lösung das gleiche Produkt entsteht,

---

[1]) Weiterhin soll die zutreffendere Bezeichnung Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure gebraucht werden.

[2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 908 [1904].

dieses aber vollkommen identisch mit der von mir dargestellten racemischen Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure ist:

a) Die in wäßriger Lösung nach Dubreuil dargestellte Säure hat den Schmp. 191—192°; 100 Teile Wasser lösen bei 18° 1.68 Teile Säure.

b) Die in alkoholischer Lösung nach Dubreuil erhaltene Säure schmilzt bei 192°; 100 Teile Wasser lösen bei 18° 1.68 Teile Säure.

Außerdem ergab das chemische Verhalten und die unten angeführte mikroskopische Untersuchung die völlige Übereinstimmung dieser beiden Produkte mit den Anhydro-pyridinium-bernsteinsäuren. Die Meinung von Dubreuil, daß in seinem Fall saures fumarsaures Pyridin entsteht, ist somit hinfällig, oder man müßte die nicht wahrscheinliche Annahme machen, daß die fumarsauren Salze unter Umständen optische Aktivität zeigen können. Läßt man hingegen die Theorie von van 't Hoff und Le Bel gelten, so muß die Verbindung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, denn man bekommt, wie bereits erwähnt, optisch-aktive Produkte, wenn man von aktiven Halogenbernsteinsäuren ausgeht. Die racemische Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure kann erstens unter genau denselben Bedingungen entstehen, wie die aktiven Isomeren, und zweitens auch aus gleichen Teilen der aktiven Komponenten; folglich kommt auch ihr die gleiche Struktur mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom zu.

Bildung der Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure aus Maleinsäure. Versuche mit Maleinsäure und Pyridin ergaben die überraschende Tatsache, daß auch aus diesen Produkten ebenfalls die Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure in fast quantitativer Ausbeute entstehen kann.

I. Versuchsreihe. Es wurde saures maleinsaures Pyridin dargestellt, indem man molekulare Mengen der Komponenten in alkoholischer oder ätherischer Lösung zusammengab. Hierbei resultierten stets krystallinische Substanzen vom Schmp. 105°. Wurde das geschmolzene Salz etwa 15—20 Minuten bei dieser Temperatur erhalten, so erstarrte es zu einer hochschmelzenden Masse. Diese ist fast reine *dl*-Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure. Man löst zur Reinigung in wenig heißem Wasser, gibt Alkohol hinzu und läßt erkalten, oder man löst in kalter, sehr verdünnter Salzsäure und fügt Alkohol hinzu.

II. Versuchreihe. Das gleiche Produkt erhält man auch ohne Verwendung höherer Temperatur und ohne vorherige Reindarstellung des sauren maleinsauren Pyridins, indem man die Komponenten in wäßriger, methylalkoholischer oder wäßrig-äthylalkoholischer Lösung mit einander vermengt und einige Wochen bei Zimmertemperatur stehen läßt. Hierbei ändert sich das Resultat in qualitativer Hinsicht nicht,

ob man nun Maleinsäure und Pyridin im Verhältnis von 1 : 1, 1 : 2 oder 1 : 3 nimmt. Die meisten Produkte wurden analysiert, und im Folgenden seien einige Resultate mitgeteilt.

1. 5 g Maleinsäure und 3.5 g Pyridin werden in 50 ccm Wasser gelöst; nach einiger Zeit gibt man Äthylalkohol hinzu. Die schönen, großen Krystalle ergaben:

0.1300 g Sbst.: 0.2637 g CO_2, 0.0544 g H_2O. — 0.1759 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 765 mm).

$C_9H_9O_4N$. Ber. C 55.38, H 4.61, N 7.18.
Gef. » 55.34, » 4.65, » 7.62.

2. 5 g Maleinsäure und 10.5 g Pyridin werden in Methylalkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur einige Wochen stehen gelassen. Die resultierenden Krystalle löst man zur Reinigung in verdünnter Salzsäure und gibt Äthylalkohol hinzu.

0.1716 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 759 mm).

$C_9H_9O_4N$. Ber. N 7.18. Gef. N 7.65.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Löslichkeitsversuche von fünf Proben verschiedener Provenienz aufgeführt.

Tabelle 2.

	Schmp. °	100 Teile Wasser lösen bei 18°
1. Darstellung nach Dubreuil aus *dl*-Brombernsteinsäure und Pyridin	192	1.68 Teile
2. Darstellung aus Maleinsäure und Pyridin (1:3) in Methylalkohol	191—192	1.65 »
3. Darstellung durch Erhitzen von saurem maleinsaurem Pyridin	190—192	1.64 »
4. Darstellung aus *dl*-Brombernsteinsäure und Pyridin in der Kälte	191—192	1.65 »
5. Darstellung aus Maleinsäure und Pyridin (1:1) in wäßrig-alkoholischer Lösung	189—191	1.63 »

Der Schmelz- oder richtiger Zersetzungspunkt variiert ziemlich bedeutend, je nach der Art des Erhitzens. Die Bestimmung der Löslichkeit wurde in langen Probierröhrchen, welche nebeneinander geschaltet waren und im Thermostaten standen, ausgeführt. Gemischt wurde durch 5-stündiges Hindurchleiten von reiner Luft.

Die Identität aller oben aufgeführten Verbindungen wurde auch durch die mikroskopische Untersuchung, welche auf meine Veranlassung von Hrn. Staatsrat Prof. Dr. Doß in liebenswürdiger Weise vorgenommen worden ist, dargetan. Zur Prüfung gelangten 5 Proben von verschiedener Darstellungsweise. Nr. 1—4 fallen mit den Sub-

stanzen Nr. 1—4 der Tabelle 2 zusammen. Nr. 5 war eine optisch-aktive Säure, aus *l*-Brombernsteinsäure und Pyridin dargestellt (vergl. Tabelle 1).

1. Säure nach Dubreuil dargestellt: Kryställchen im Habitus identisch mit 2. Doppeltbrechend, gerade Auslöschung. Interferenzfigur nicht sichtbar gewesen. Komb. scheinbar dieselbe wie bei 2.

2. Verbindung aus Maleinsäure und Pyridin in Holzgeist: Kryställchen säulenförmig, mit gerader Auslöschung. Optisch zweiachsige Interferenzfigur, also rhombisch. Komb. (unter dem Mikroskop festgestellt):

$$\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty . \bar{P} \infty .$$

Auch in kreuzförmigen Zwillingen.

3. Durch Erhitzen von maleinsaurem Pyridin erhalten: Kryställchen wie bei 2. Außerdem aber solche von pyramidalem Habitus mit Basis, was im rhombischen System (bei Annahme, daß 3 mit 2 identisch) entsprechen würde:

$$\bar{P} \infty . \breve{P} \infty . 0 P .$$

4. Aus *dl*-Brombernsteinsäure und Pyridin in der Kälte: Kryställchen säulenförmig, Oberfläche verwittert. Doppeltbrechend, gerade Auslöschung. Also identisch mit 2. (Interferenzfigur nicht festgestellt.)

5. Aus *l*-Brombernsteinsäure und Pyridin in der Kälte: Kurze Säulen, übergehend in Kryställchen von pyramidalem Habitus. Gerade Auslöschung und Doppelbrechung, wie bei dem vorhergehenden Produkt. Nachgewiesen Interferenzfigur des rhombischen Systems, also identisch mit 2 und 3.

Die Erklärung dieser Reaktion stößt auf Schwierigkeiten, wenn man die gewöhnliche Formel der Maleinsäure verwendet. Nimmt man aber an, daß diese Säure auch in der tautomeren Form einer *β*-Lactonsäure:

reagieren kann, so wird die Entstehung der Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure durch Zwischenlagerung des Pyridinkerns leicht verständlich:

$$\text{Pyr.}, HOOC.CH.CH_2.COO \rightarrow HOOC.CH.CH_2.COO\,\text{Pyr.}$$

Eine Bestätigung dieser Ansicht kann man darin sehen, daß bei der Einwirkung von Pyridin auf Maleinsäure in alkoholischer oder ätherischer Lösung zunächst stets ein Mono-Pyridinsalz der Maleinsäure ausfällt, unabhängig von der angewandten Pyridinmenge. Es ist also nur eine Carboxylgruppe zur Bindung der Base frei. Bei 105° schmilzt das Salz und geht glatt in die racemische Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure über.

Von anderen ungesättigten Säuren reagiert die Itaconsäure in ähnlicher Weise, nicht aber die Citraconsäure. Untersuchungen über die Einwirkung von Homologen des Pyridins, von Chinolin und ähnlichen Basen auf Maleinsäure sind in Angriff genommen worden.

Riga, Synthetisches Laboratorium des Polytechnikums.

426. C. Willgerodt und Mathias Böllert: Über Abkömmlinge des *as-m*-Dichlor-jodbenzols mit mehrwertigem Jod.

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

I. Darstellung des as-m-Dichlor-jodbenzols, $C_6H_3Cl_2J$.

Um das *as-m*-Dichlorjodbenzol zu erhalten, gingen wir vom Acetanilid aus. Die Chlorierung dieser Verbindung führten wir zuerst nach der Vorschrift von Beilstein-Kurbatow[1]) und dann weiter nach den Angaben von Witt[2]) aus. Beide Methoden lieferten indessen keine befriedigenden Ausbeuten. Aus diesem Grunde versuchten wir das Acetanilid mit Salzsäure und Kaliumchlorat zu chlorieren, wie Witt[3]) das *p*-Nitranilin in das Dichlor-*p*-nitranilin übergeführt hat.

Zu einer Lösung von 100 g Acetanilid in 5000 g konzentrierter Salzsäure wurde unter Umrühren mit einer Turbine eine Lösung von 70 g Kaliumchlorat in 1200 g Wasser allmählich zugetröpfelt. Die stark gekühlte Lösung färbt sich zunächst braun; aber schon nach kurzer Zeit fällt aus ihr ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der nach mehrstündigem Stehen abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Außer Dichlor-acetanilid bilden sich bei dieser Chlorierung auch geringe Mengen Trichlor-acetanilid. Nach dem Verseifen beider durch Kochen mit Salzsäure geht das salzsaure Dichloranilin in Lösung, während sich das Trichloranilin als solches abscheidet; durch ein Asbestfilter wird es abfiltriert. Das dabei gewonnene salzsaure Filtrat wird mit Ammoniak übersättigt, das ausfallende weiße *as-m*-Dichlor-anilin abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 63° und siedet bei 245°, wie in der Literatur angegeben wird.

$C_6H_5NCl_2$. Ber. N 8.64. Gef. N 8.63.

---

[1]) Ann. d. Chem. **182**, 95.

[2]) Diese Berichte **7**, 1602 [1874].

[3]) Diese Berichte **8**, 143 [1875].

Zur Ersetzung der Aminogruppe des Dichloranilins durch Jod wurden 50 g der Base mit einem Gemisch von 50 g konzentrierter Salzsäure und 50 g Wasser verrieben und unter Eiskühlung und ständigem Umrühren langsam mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Nach einiger Zeit wurde die erhaltene Lösung der Diazoverbindung filtriert und mit einer Lösung von 53 g Jodkalium in 150 g Wasser umgesetzt. Nach Vollendung der Reaktion wurde das erhaltene Gemisch mit Natronlauge übersättigt und das sich abscheidende dunkle Öl mit Wasserdampf überdestilliert. Zur vollständigen Reinigung wurde das *as-m*-Dichlor-jodbenzol in Äther gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers über Ätzkali destilliert; es siedet bei 251—252° (korr. 257°). Die Ausbeute betrug ungefähr 70 %. In Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Eisessig ist diese Verbindung leicht löslich.

$C_6H_3Cl_2J$. Ber. Cl + J 72.53. Gef. Cl + J 72.23.

II. as-m-Dichlor-jodosobenzol und Salze.

1. *as-m*-Dichlor-benzol-jodidchlorid, $C_6H_3Cl_2.JCl_2$. Löst man das Dichlorjodbenzol in der doppelten Gewichtsmenge Ligroin auf und leitet in die abgekühlte Lösung Chlor ein, dann fallen etwa 95 % des berechneten Jodidchlorids aus. Es krystallisiert in hellgelben Nadeln, löst sich in Ligroin, Chloroform, Äther und Eisessig und hat im frischen Zustand einen Zersetzungspunkt von 107°. Beim Aufbewahren gibt es Chlor ab und ändert damit auch seinen Zersetzungspunkt, der nach 8 Tagen bei 98° lag.

$C_6H_3Cl_4J$. Ber. akt. Cl 20.64. Gef. akt. Cl 18.98.

2. *as-m*-Dichlor-jodoso-benzol, $C_6H_3Cl_2.JO$, entsteht leicht durch Verreiben und Rühren des Jodidchlorids mit 10-prozentiger Natronlauge. Bei Anwendung von stärkeren Laugen werden größere Mengen des Dichlorjodbenzols zurückgebildet. — Das mit Ligroin oder Äther gereinigte Dichlorjodosobenzol stellt ein gelblich gefärbtes Pulver dar. Es hat den charakteristischen Jodosogeruch und löst sich — wie alle diese Verbindungen — in neutralen organischen Lösungsmitteln nicht oder doch nur äußerst wenig auf. Sein Zersetzungspunkt liegt bei etwa 196°, aber schon bei 150° fängt es an, sich umzuändern.

$C_6H_3OCl_2J$. Ber. akt. O 5.53. Gef. akt. O 5.50.

Versuche, Salze des *as-m*-Dichlor-jodoso-benzols darzustellen, waren im großen und ganzen von negativem Erfolge. Ein Acetat konnte weder durch Auflösen der Jodosobase in Eisessig, noch durch Einwirkung des Jodidchlorids auf Acetate erhalten werden. — Beim Behandeln des Dichlorjodosobenzols mit verdünnter Schwefelsäure entstand ein Gemisch von Dichlorjod- und Dichlorjodobenzol. Diese beiden Körper neben Dichlorjodoso-

benzol waren auch in derjenigen Masse nachzuweisen, die beim Verreiben der Jodosoverbindung mit verdünnter Salpetersäure hinterblieb. — Versetzt man eine Lösung von Dichlorjodosobenzol in Eisessig mit einer eisessigsauren Chromsäurelösung, so fällt ein rotes, chromsaures Jodososalz aus, das aber so unbeständig ist, daß es nicht genauer untersucht werden kann.

III. as-m-Dichlor-jodo-benzol, $C_6H_3Cl_2JO_2$,

krystallisiert aus heißem Wasser und kochendem Eisessig in weißen Nadeln. Bei 225° zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung. Zu seiner Darstellung wird Dichlorjodosobenzol mit Wasserdampf destilliert oder das Jodidchlorid, sowie auch das Dichlorjodosobenzol mit unterchlorigsaurem Natrium behandelt, wobei gegen 80 % der theoretischen Ausbeute erhalten werden.

$C_6H_3O_2Cl_2J$. Ber. O 10.49. Gef. O 10.27.

IV. Jodiniumverbindungen.

A. *Bis-as-m*-Dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd und seine Salze.

1. Hydroxyd, $(C_6H_3Cl_2)_2J.OH$. Eine wäßrige Lösung der reinen Base wird erhalten, wenn man das entsprechende Jodiniumjodid mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser verreibt. Sie reagiert nur schwach alkalisch, eignet sich aber dennoch zur Darstellung der Salze.

2. Jodid, $(C_6H_3Cl_2)_2J.J$. Beim Verreiben und Rühren äquimolekularer Mengen von Jodoso- und Jododichlorbenzol mit frisch gefälltem Silberoxyd und eiskaltem Wasser entsteht eine Lösung der Jodiniumbase und ihres jodsauren Salzes. Versetzt man sie mit einer Jodkaliumlösung, so fällt das gelbe Jodiniumjodid aus, dessen Zersetzungspunkt bei 135° liegt.

$C_{12}H_6Cl_4J_2$. Ber. Cl + J 72.53. Gef. Cl + J 72.26.

3. Bromid, $(C_6H_3Cl_2)_2J.Br$, ist ein in Wasser, Alkohol und Äther schwer lösliches, weißes Salz, das ausfällt, wenn man die Lösung der Base mit einer konzentrierten Bromkaliumlösung versetzt. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 169°.

$C_{12}H_6Cl_4BrJ$. Ber. Cl + Br + J 69.94. Gef. Cl + Br + J 69.63.

4. Chlorid, $(C_6H_3Cl_2)_2J.Cl$. Konzentrierte Salzsäure und konzentrierte Chlornatriumlösung liefern mit der Basenlösung eine weiße Fällung. In Wasser und Alkohol ist das Chlorid löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 185°.

$C_{12}H_6Cl_5J$, Ber. Cl + J 67.00. Gef. Cl + J 66.66.

5. Chloroplatinat, $[(C_6H_3Cl_2)_2J.Cl]_2,PtCl_4$. Vereinigt man konzentrierte Lösungen des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz als gelbroter Niederschlag aus. Bei längerem Stehen verdünnter Lösungen wird es in Form roter Nadeln gewonnen. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 166°.

$C_{24}H_{12}Cl_{14}J_2Pt$. Ber. Pt 15.65. Gef. Pt 15.32.

6. Quecksilberdoppelchlorid, $(C_6H_2Cl_2)_2J.Cl, HgCl_2$, entsteht als weißer Niederschlag beim Versetzen einer alkoholischen Jodiniumchloridlösung mit einer alkoholischen Sublimatlösung. Aus Alkohol krystallisiert es in Nadeln. Bei 160° schrumpft es zusammen und schmilzt bei 164°.

$C_{12}H_6Cl_7JHg$. Ber. Hg 27.57. Gef. Hg 27.26.

7. Pyrochromat, $[(C_6H_3Cl_2)_2J]_2O_7Cr_2$. Auf Zusatz von Kaliumbichromatlösung zu einer Lösung der Base fällt das bichromsaure Salz in orangefarbigen Flocken aus. Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit muß es rasch abgesogen und getrocknet werden. Bei 150° schmilzt es unter Verpuffung. Zur Bestimmung des Chroms löse man das Bichromat in Salzsäure auf und reduziere die Chromsäure durch Kochen mit Alkohol.

$C_{24}H_{12}O_7Cl_8J_2Cr_2$. Ber. Cr_2O_3 14.42. Gef. Cr_2O_3 14.04.

B. *o*-Tolyl-*as*-*m*-dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd und seine Salze.

1. Hydroxyd, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.OH$, entsteht aus dem Jodiniumjodid durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser. Die Lösung der Base hat nur eine schwache alkalische Reaktion.

2. Jodid, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.J$, das Ausgangsmaterial für alle hierher gehörigen Jodiniumverbindungen, wird nach der Methode von V. Meyer und C. Hartmann in der Weise dargestellt, daß man äquimolekulare Mengen von *o*-Jodotoluol und Jodosodichlorbenzol mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser verarbeitet; hierbei bildet sich selbst bei guter Kühlung hauptsächlich das Jodat, das durch schweflige Säure zum Jodid reduziert wird. — Rein erhält man dieses Salz bei Zugabe einer Jodkaliumlösung zur Lösung der Base. Es ist gelb und schmilzt bei 127°.

$C_{13}H_{10}Cl_2J_2$. Ber. Cl + J 66 19. Gef. Cl + J 65.84.

3. Chlorid, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.Cl$, fällt als weißer, flockiger Niederschlag, wenn die Lösung der Base mit konzentrierter Salzsäure oder mit einer gesättigten Kochsalzlösung versetzt wird. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Äther; sein Schmelzpunkt liegt bei 203°.

$C_{13}H_{10}Cl_3J$. Ber. Cl + J 58.45. Gef. Cl + J 58.08.

4. Bromid, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.Br$, wird in Form eines mikrokrystallinischen Pulvers erhalten durch Zusatz einer konzentrierten Bromkaliumlösung zu der Lösung der Base. Es löst sich in Äther und krystallisiert aus demselben in Blättern; in Alkohol und Wasser ist es schwer löslich. Bei 170° sintert es zusammen; sein Zersetzungspunkt liegt bei 185°.

$C_{13}H_{10}Cl_2BrJ$. Ber. Cl + Br + J 62.61. Gef. Cl + Br + J 62.44.

5. Nitrat, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.O_3N$, scheidet sich in Form eines weißen, mikrokrystallinischen Niederschlages aus, wenn man die Lösung der Base mit konzentrierter Salpetersäure übersättigt und das Lösungsmittel ver-

dunsten läßt. Bei der Schmelzpunktnahme erweicht es zunächst und schmilzt dann unter schwacher Verpuffung bei 183°.

$C_{13}H_{10}O_3NCl_2J$. Ber. N 3.29. Gef. N 3.39.

7. Pyrochromat, $[(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J]_2O_7Cr_2$, wird in Form eines schön gelb gefärbten, flockigen Niederschlages erhalten, wenn eine Jodiniumjodatlösung mit Kaliumpyrochromatlösung versetzt wird. Beim Erhitzen färbt sich das Salz schwarz, bei 141° explodiert es mit schwachem Geräusch.

$C_{26}H_{20}O_7Cl_4J_2Cr_2$. Ber. Cr_2O_3 16.10. Gef. Cr_2O_3 15.86.

7. Quecksilberdoppelchlorid, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.Cl, HgCl_2$. Gießt man eine alkoholische Sublimatlösung mit einer alkoholischen oder wäßrigen Jodiniumchloridlösung zusammen und dampft die erhaltene Lösung etwas ein, dann scheidet sich das Doppelsalz in kleinen, weißen Nadeln aus. Es ist ziemlich schwer in Wasser, Alkohol und Äther löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 163°.

$C_{13}H_{10}Cl_5JHg$. Ber. Hg 29.83. Gef. Hg 29.48.

C. Phenyl-*as*-*m*-Dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd und einige Salze.

Alle hierher gehörigen Verbindungen wurden in ganz analoger Weise wie die Basen und Salze der oben beschriebenen Jodiniumverbindungen hergestellt. Die Ausgangsmaterialien waren in diesem Falle Jodobenzol und Jodosodichlorbenzol.

1. Phenyl-*as*-*m*-dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_5)J.OH$, ist nur in seiner alkalisch reagierenden Lösung bekannt.

2. Chlorid, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_5)J.Cl$, krystallisiert in Form weißer Nadeln. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, schwerer dagegen in Äther löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 203°.

$C_{12}H_8Cl_3J$. Ber. Cl + J 60.57. Gef. Cl + J 60.34.

3. Bromid, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_5)J.Br$, krystallisiert aus Alkohol in Blättern und löst sich auch in Wasser und Äther: sein Schmelzpunkt liegt bei 196°.

$C_{12}H_8Cl_2BrJ$. Ber. Cl + Br + J 64.65. Gef. Cl + Br + J 64.17.

4. Jodid, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_5)J.J$, ist von gelber Farbe, färbt sich am Lichte rot und schmilzt bei 133°.

$C_{12}H_8Cl_2J_2$. Ber. Cl + J 68.14. Gef. Cl + J 68.00.

5. Chloroplatinat, $[(C_6H_3Cl_2)(C_6H_5)J.Cl]_2, PtCl_4$, scheidet sich bei längerem Stehen aus einer wäßrig-alkoholischen Lösung in gelben Nadeln aus, die bei 156° unter Zersetzung schmelzen; fast in allen Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

$C_{24}H_{16}Cl_{10}J_2Pt$. Ber. Pt 17.60. Gef. Pt 17.42.

6. Pyrochromat, $[(C_6H_3Cl_2)(C_6H_5)J]_2O_7Cr_2$, fällt bei seiner Darstellung als orangefarbige, amorphe Masse aus; am Licht zersetzt es sich rasch unter Schwarzfärbung. Beim Erhitzen zersetzt es sich und schmilzt dabei unter schwacher Explosion bei 146°.

$C_{24}H_{16}O_7Cl_4J_2Cr_2$. Ber. Cr_2O_3 16.59. Gef. Cr_2O_3 16.38.

D. Dichlorjodphenyl-dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd und einige Salze.

1. Monojod-di-*as*-*m*-dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd, $(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.OH$. Diese, allen hier zu erwähnenden Salzen zugrunde liegende Jodiniumbase wurde nach der von V. Meyer und C. Hartmann[1]) angegebenen Vorschrift dargestellt. In sehr kleinen Portionen wurde trocknes Jodosodichlorbenzol unter guter Kühlung und beständigem Umrühren mit der Turbine in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, wobei nur geringe Mengen eines Harzes ausgeschieden wurden. In das Reaktionsgemisch wurde Eis eingetragen, die erhaltene wäßrige Lösung mit Jodkalium versetzt und aus dem gefällten Jodide mit frisch gefälltem Silberoxyd die schwach alkalisch reagierende Basenlösung erhalten. — Zur Darstellung der Salze eignet sich indessen nicht nur diese Basenlösung, man kann dafür auch gleich die ursprüngliche Sulfatlösung, die sich mit den entsprechenden anorganischen Salzen umsetzen läßt, verwenden.

2. Chlorid, $(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.Cl$. Durch Eintragen von Chlornatriumlösung in diejenige des Sulfats scheidet sich ein weißer, flockiger Niederschlag ab, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol, Äther und Wasser in Nadeln erhalten wird. Der Schmelzpunkt dieses Salzes liegt bei 160°.

$C_{12}H_5Cl_5J_2$. Ber. Cl + J 74.33. Gef. Cl + J 74.23.

3. Bromid, $(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.Br$, krystallisiert aus Alkohol und Äther in weißen Nadeln; es schmilzt bei 131—132°.

$C_{12}H_5Cl_4BrJ_2$. Ber. Cl + Br + J 76.16. Gef. Cl + Br + J 76.05.

4. Jodid, $(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.J$, scheidet sich bei der Darstellung als gelblichweißer, flockiger Niederschlag aus, der sich schon binnen kurzer Zeit rot färbt; es schmilzt bei 103°.

$C_{12}H_5Cl_4J_3$. Ber. Cl + J 77.83. Gef. Cl + J 77.49.

5. Pyrochromat, $[(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J]_2Cr_2O_7$, ist rot gefärbt; sein Zersetzungspunkt liegt bei etwa 173°.

$C_{24}H_{10}O_7Cl_8J_4Cr_2$. Ber. Cr_2O_3 11.64. Gef. Cr_2O_3 11.50.

6. Chloroplatinat, $[(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.Cl]_2, PtCl_4$, entsteht bei der Vereinigung der alkoholischen Chloridlösung mit Platinchlorid als orangeroter, flockiger Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist. Bei der Schmelzpunktnahme erweicht es bei 145° und schmilzt dann scharf bei 156°.

$C_{24}H_{10}Cl_{14}J_4Pt$. Ber. Pt 13.01. Gef. Pt 12.75.

Freiburg i. B., den 27. September 1910.

---

[1]) Diese Berichte **27**, 431 [1894].

427. Carl Bülow und Karl Haas: Über die Aufspaltung von Azo-pyrazolonen mittels konzentrierter Salpetersäure.

[Bericht aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor kurzem hat Schmachtenberg[1]) das von R. v. Rothenburg[2]) auf anderem Wege gewonnene und als Hydrazon formulierte 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon dargestellt, indem er [Anilin-azo]-acetessigester in eisessigsaurer Lösung mit Hydrazin kondensierte.

Er untersuchte die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf diesen Körper (l. c., S. 52) und fand, daß sich zuerst ein Additionsprodukt, $C_{10}H_{10}ON_4, 2HNO_3$, bildet, aus dem sich dann — in sekundärer Reaktion — ein orangegelber Nitrokörper, $C_{10}H_9ON_4.NO_2$, vom Schmp. 255° bildet. Da sich genau dieselbe Verbindung gewinnen ließ durch Kombination des aus diazotiertem *p*-Nitranilin und Acetessigester erhaltenen [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigesters mit äquivalenten Mengen Diamids, so war sie eindeutig als »3-Methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-pyrazolon«,

$$\begin{array}{c} N.NH.C.(OH) \\ | \\ CH_3.C\text{———}C.[N{:}N.C_6H_4.NO_2(p)] \end{array}$$

bestimmt: Die Nitrogruppe tritt also unter den obwaltenden Bedingungen *para*-ständig in den Benzolkern.

Und endlich fand Schmachtenberg noch eine dritte Verbindung, die unscharf bei 250—255° schmilzt, in siedendem Wasser unlöslich ist und sich daraus beim Erkalten in derben, weißen Krystallnadeln absetzt. Aus den gefundenen Analysenzahlen berechnete er die Bruttoformel $C_7H_7O_5N_5$ und bezeichnete das Präparat als Nitrolsäure; denn er stellte daraus ein »Diammoniumsalz«, $C_7H_5O_5N_5.(NH_4)_2$ (Ber. N 35.63. Gef. N 35.14) und ein Silbersalz, l. c., S. 58, dar. Letzteres enthielt jedoch nur 41.63 % Silber, während die Formel $C_7H_5O_5N_5Ag_2$ 47.4 % Ag verlangt.

Diese Unstimmigkeit veranlaßte uns aufs neue, die Einwirkung von Salpetersäure auf 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon zu studieren.

---

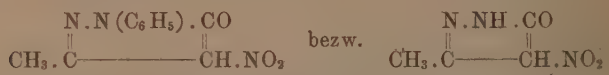
[1]) Hermann Schmachtenberg, Beiträge zur Kenntnis der Reaktionen des Diazobenzolperbromids und seines Kupplungsproduktes mit 3-Methyl-5-pyrazolon. Inaug.-Dissert., Tübingen 1908.

[2]) R. v. Rothenburg, diese Berichte **27**, 790 [1894]; Journ. f. prakt. Chem. [2] **52**, 38 [1895].

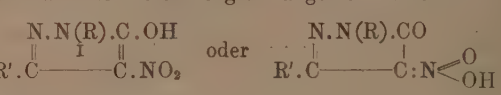
Wir änderten die früher beschriebenen Versuchsbedingungen insofern wesentlich ab, als wir die gekühlte eisessigsaure Lösung des Pyrazolons ganz vorsichtig mit entsprechenden Mengen rauchender Salpetersäure versetzten, wobei die Temperatur der Mischung 50° nicht übersteigen soll. Sowie Gasentwicklung zu beginnen droht, kühlt man das Ganze wieder auf mindestens 35° ab. Dabei scheidet sich ein schwer lösliches Reaktionsprodukt in gelb gefärbten Krystallnadeln ab.

Die sorgfältig gereinigte Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 267°. Sie erwies sich als identisch mit dem kürzlich von M. Betti[1]) dargestellten 3-Methyl-4-nitro-5-pyrazolon, das er nach Knorrs Methode[2]) aus der entsprechenden Isonitrosoverbindung durch Oxydation mittels Salpetersäure gewann, aber nicht weiter untersuchte.

»3-Methyl-4-nitro-5-pyrazolon« ist, wie wir gefunden haben, eine ausgesprochene Säure, deren wäßrige Lösung Kongorot bläut, blaues Lackmuspapier rötet und neutral reagierende Alkalisalze liefert. Wir stellten auch sein Ammonium- und sein Hydrazinsalz dar. Ersteres ist eine kaum gefärbte Substanz, letzteres hellgelb. Es schließt sich in dieser Beziehung dem Knorrschen 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon[3]) an. Die von ihm und Betti aufgestellten Formeln



bringen aber die sauren Eigenschaften nicht zum Ausdruck. Das geschieht, wenn wir die Moleküle ganz allgemein durch



kennzeichnen.

Der ersten Formel geben wir den Vorzug.

Auf die 3-Methyl-4-nitro-[pyrazol]-5-hydroxylsäure und seine Salze stimmen nun auch, trotz der völlig abweichenden Formulierung, die Schmachtenbergschen Analysen.

Neben dem vorstehend gekennzeichneten Körper isolierten wir aus der mit viel Äther versetzten Mutterlauge unserer eisessigsauren Reaktionsflüssigkeit eine in großen, glänzenden Blättern krystallisierende Verbindung, welche sich zuerst durch eine spontan erfolgende, furchtbare

[1]) M. Betti, Gazz. chim. Ital. **34**, II, 185 [1904].
[2]) Ludwig Knorr, Ann. d. Chem. **238**, 187 [1887].
[3]) Ludwig Knorr, l. c., S. 188; diese Berichte **25**, 765 [1892].

Explosion größerer Substanzmengen als Diazoniumsalz zu erkennen gab. Die Zerlegung des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxypyrazols verläuft nach der neuen Methode so glatt, daß 94 % der theoretisch möglichen Mengen der Spaltstücke erhalten werden konnten. Sie läßt sich deshalb einwandfrei durch die Gleichung

$$C_{10}H_{10}ON_4 + 2HNO_3 = H_2O + [C_6H_5.N=N].NO_3 + \begin{array}{c} N.NH.C.OH \\ \| \quad\quad | \\ CH_3.C\text{———}C.NO_2 \end{array}$$

ausdrücken.

Vor 5 Jahren hat nun Otto Schmidt[1]) erwiesen, daß echte Azofarbstoffe bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure derart zerfallen, »daß im allgemeinen die zur Herstellung derselben benutzte Diazoverbindung als solche einerseits, und eine angekuppelte Komponente als Nitroderivat andererseits erhalten werden.« Da unsere Untersuchungen dasselbe allgemeine Endergebnis liefern, so ist durch sie, in umgekehrter Folgerung, aufs neue ein durchschlagender Beweis für die von Bülow[2]) schon längst experimentell verteidigte Anschauung geliefert worden, daß die aus Diazoverbindungen und heterocyclischen Phenolen (1.3-substituierten »5-Pyrazolonen«) hergestellten Kupplungsprodukte gleichfalls echte Ortho-Azofarbstoffe sind, denen die allgemeine Formel

$$\begin{array}{c} N.N(R).C.OH \\ R'.C\quad\quad | \\ C.[N:N.R''] \end{array}$$

zukommt.

Als solche werden sie auch von Eibner[3]) und Michaelis[4]) die weitere experimentelle Beiträge lieferten, von Fichter[5]) und anderen angesehen, während Knorr[6]) und seine Anhänger sie als Hydrazone,

$$\begin{array}{c} N.N(R).C:O \\ R'.\overset{\|}{C}\text{———}\overset{|}{C}:[N.NH.R''] \end{array},$$

---

[1]) Otto Schmidt (Bonn), diese Berichte **38**, 3201 [1905].

[2]) C. Bülow, diese Berichte **32**, 203 [1899].

[3]) Eibner, diese Berichte **36**, 2687 [1903]; **39**, 2022 [1906].

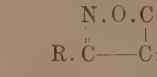
[4]) A. Michaelis, diese Berichte **36**, 3597 [1903]; Ann. d. Chem. **373**, 129—212 [1910].

[5]) Fichter, Enzenauer und Uellenberg, diese Berichte **33**, 495 [1900]; Fichter, Journ. f. prakt. Chem. [2] **74**, 297 [1906].

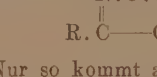
[6]) Knorr, Ann. d. Chem. **238**, 196—197 [1887]; diese Berichte **21**, 1203 [1888]; Gabriel, diese Berichte **27**, 1143 [1894]; Knorr und Reuter, diese Berichte **27**, 1176 [1894].

betrachten. Diese Formulierung, welche noch heute ihre Anhänger hat, wird nunmehr endgültig aus der Literatur verschwinden müssen.

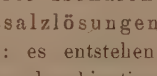
Auch die als Hydrazone angesprochenen Kuppelungen von Diazoverbindungen mit 3-substituierten Isoxazolonen[1]) erleiden, wie wir gefunden haben, bei der Behandlung ihrer eisessigsauren Lösung mit Salpetersäure die gleiche Spaltung. Dabei wird allerdings — unter den obwaltenden Umständen — das zu erwartende 4-Nitro-isoxazolon von Jovitschitsch[2]),



durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure völlig zerstört, während sich das andererseits entstandene Diazoniumsalz auch in diesem Falle quantitativ bestimmen läßt. Daraus folgt, daß die Hydrazon-Formulierung der »Isoxalon-Kombinationen«,

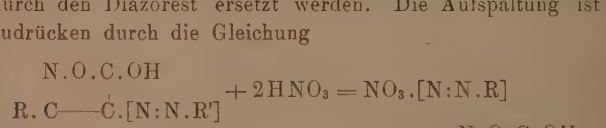


zu unrecht aufgestellt worden ist. Sie muß durch



ersetzt werden. Nur so kommt auch die saure Natur dieser Körperklasse zum sinngemäßen Ausdruck.

3-substituierte »Isoxalone« verhalten sich bei der Kuppelung mit Diazosalzlösungen wie aromatische, *para*-substituierte Phenole: es entstehen echte, beständige, *o*-Oxyazoverbindungen; denn in dem kombinationsfähigen, heterocyclischen Kern kann ausschließlich das der Hydroxylgruppe benachbarte Wasserstoffatom durch den Diazorest ersetzt werden. Die Aufspaltung ist also auszudrücken durch die Gleichung



Die Jovitschitschsche Formel des 3-substituierten »4-Nitro-5-hydroxyisoxazols«] ist also in die letztere umzuwandeln, im Einklang mit der Tatsache, daß es sich bereits in sehr verdünntem Alkali mit Leichtigkeit auflöst. Jovitschitsch glaubte, diesen Vorgang mit der

[1]) Claisen und Zedel, diese Berichte **24**, 142 [1891].

[2]) Milorad Jovitschitsch, diese Berichte **28**, 2093 [1895].

Annahme erklären zu müssen, daß die schwache Lauge (l. c. S. 2095) »schon in der Kälte den Körper in Salze der offenen Säure

$$\begin{array}{c} N.OH \\ \| \\ R.C.CH(NO_2).COOH \end{array}$$

aufspalte, welche beim Ansäuern stets wieder in ihr inneres Anhydrid übergehen.«

Experimenteller Teil.

(Teilweise mitbearbeitet von Schmachtenberg.)

Mischt man die abgekühlten Lösungen von 6 g [Anilin-azo]-acetessigester in 20 ccm Eisessig und von 1.2 g 60-proz. Hydrazinhydrat in 10 ccm Eisessig, so färbt sich die Reaktionsflüssigkeit nach und nach orange. Im Verlauf von 3—4 Stunden hat sich ein Kondensationsprodukt in roten, glänzenden Nadeln abgeschieden, die dann sofort abgenutscht und mit kaltem 70-proz. Sprit nachgewaschen werden. Den Rückstand behandelt man — bei niederer Temperatur — mit schwacher Natronlauge, in der die reine Substanz unlöslich ist, wäscht sie mit reichlichen Mengen Wasser und krystallisiert den im Exsiccator getrockneten Rückstand aus einem Gemenge von Chloroform und Ligroin um. Das Präparat schmilzt bei 167°. Man kann es auch bei mittlerer Temperatur aus Benzol, Essigester und reinem Aceton umkrystallisieren. Kocht man es aber eine halbe Stunde lang mit Alkohol oder Eisessig, so spaltet es sich in bei 197° schmelzendes 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon und in [Anilin-azo]-acetessigester vom Schmp. 78°. Da die völlige Trennung dieser beiden Körper durch Lösungsmittel nur unvollständig zu erreichen ist, wurde das Gemenge mit 5-proz. Kalilauge erwärmt und aus der roten Lösung das »Pyrazolon« durch Einleiten von Kalilauge ausgefällt. Die aus dem »Ester« primär gebildete »Anilin-azo-acetessigsäure« konnte als solche nicht gefaßt werden, da sie bei dieser Behandlung noch in weitere Spaltstücke zerfallen war.

Aus 3 g des »roten Körpers« vom Schmp. 167° ließen sich, nachdem seine Lösung in 15 ccm Eisessig 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht worden war, durch Verdünnen mit Wasser 2.4 g reines 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon isolieren. Nicht unbeträchtliche Mengen dieser Verbindung scheiden sich auch noch aus der allerersten Mutterlauge im Laufe mehrerer Tage ab.

Kocht man »den roten Körper« in eisessigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin, so scheiden sich beim Erkalten konzentrierterer Lösungen die charakteristischen, schönen, bei 156° schmelzenden, derben Krystallnadeln des »1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyra-

zolons« ab. Erhitzt man ihn einige Minuten mit Benzhydrazid in 80-proz. Essigsäure, so fällt beim Erkalten gelbes, nadelig-krystallinisches [Anilin-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon], $CH_3.C.[NH.NH.CO.C_6H_5]:C.[N:N.C_6H_5].COOC_2H_5$, vom Schmp. 146° aus. Zum Vergleich wurde diese Substanz aus reinen Materialien hergestellt und beide weiter identifiziert durch Überführung in 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon (Schmp. 197°) beim Erhitzen mit Natronlauge.

Alle diese Reaktionen stehen im Einklang mit der Annahme, daß der »rote Körper« (Schmp. 167°), als primäres Einwirkungsprodukt von Hydrazin auf [Anilin-azo]-acetessigester, das »Azin« des letzteren, $C_{24}H_{28}O_4N_6$, ist, dem nicht die Formel:

$$\begin{array}{ccc} & CH_3.\dot{C}:[N.N]:\dot{C}.CH_3 & \\ [C_6H_5.N:N].\dot{C}H & & H\dot{C}.[N:N.C_6H_5] \\ OC_2H_5.CO & & OC.OC_2H_5 \end{array}$$

zuzuerteilen ist, wie wohl nach älteren Anschauungen anzunehmen wäre. Sie muß — in Hinsicht auf die rationelle Formel des Kombinationsprodukts aus »Diazobenzol« und Acetessigester als »Orthooxy-azoverbindung«, $CH_3.C(OH):C.[N:N.C_6H_5].COOC_2H_5$ — formuliert werden durch

$$\begin{array}{ccc} & CH_3.\ddot{C}.[NH.NH].\ddot{C}.CH_3 & \\ [C_6H_5.N:N].\dot{C} & & \dot{C}.[N:N.C_6H_5], \\ C_2H_5O.CO & & CO.OC_2H_5 \end{array}$$

wodurch auch die neutralen Eigenschaften des Körpers zum präzisen Ausdruck kommen und seine Spaltungen sich ohne Zwang erklären lassen: vor allen Dingen der so leicht erfolgende Übergang in 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon, unter Loslösung von »[Anilin-azo]-acetessigester«, der unter Berücksichtigung seiner Konstitution besser als 2-[Anilin-azo]-3-oxy-acrylsäureester zu benennen ist.

0.1211 g Sbst.: 0.2737 g CO_2, 0.0671 g H_2O. — 0.1038 g Sbst.: 0.2372 g CO_2, 0.0584 g H_2O.

$C_{24}H_{28}O_4N_6$. Ber. C 62.05, H 6.04.
Gef. » 61.64, 62.32, » 6.20, 6.29.

Analyse des aus $C_{24}H_{28}O_4N_6$ entstandenen 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolons:

0.1353 g Sbst.: 0.2955 g CO_2, 0.0616 g H_2O.

$C_{10}H_{10}ON_4$. Ber. C 59.4, H 4.99.
Gef. » 59.56, » 5.09.

Mol.-Gew. des Azins $C_{24}H_{28}O_4N_6$: 0.1394 g Sbst. gelöst in 9.2 g Phenol: Depression 0.27°.

Mol.-Gew. Ber. 464. Gef. 413.

Will man die Bildung des »Azins« vermeiden und direkt unser Ausgangsmaterial, das 2-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol, herstellen, so löst man 23 g [Anilin-azo]-acetessigester in 500 cm Alkohol, gibt 7 g 50-proz. Hydrazinhydrat hinzu und kocht die Flüssigkeit 3 Stunden lang am Rückflußkühler. Man verdünnt sie dann mit 150 ccm siedendem Wasser und läßt das Ganze einen Tag stehen. Der abgenutschte Krystallbrei: glänzende, gelbrote Blättchen, wird mit Sprit gewaschen und einmal umkrystallisiert. Schmp. 197°. Ausbeute: 85 % der Theorie.

0.1080 g Sbst.: 0.2290 g CO_2, 0.0507 g H_2O. — 0.1485 g Sbst.: 36.8 ccm N (19°, 732 mm).

$C_{10}H_{10}ON_4$. Ber. C 59.40, H 4.99, N 27.7.
Gef. » 59.18, » 5.25, » 27.9.

3-Methyl-4-[anilin-azo]-pyrazol-5-hydroxyl-natrium stellt man dar, wenn man 2 ccm 50-proz. Natronlauge hinzufügt zu einer Lösung von 1 g 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol in 50 ccm 80-proz. Alkohol. Das Salz scheidet sich in rotgelben, prismatischen Krystallen ab. Es wird abgesaugt und aus möglichst wenig heißem Wasser umkrystallisiert.

0.1022 g des »Heterophenolats« ergaben 0.0308 g Na_2SO_4 = 0.0099 g Na.
$C_{10}H_9ON_4.Na$. Ber. Na 10 1. Gef. Na 9.88.

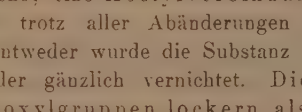
Aufspaltung des 3-Methyl-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazols mittels Salpetersäure.

3 g des Azokörpers werden in 15 ccm siedenden Eisessigs gelöst und die Flüssigkeit rasch unter kräftigem Umschütteln auf etwa 45° abgekühlt. Dabei scheidet sich ein großer Teil der Substanz wieder als feiner Krystallbrei ab. Fügt man dann 1½ ccm Salpetersäure (D. 1.4) hinzu, so geht alles in Lösung, während die Temperatur von selbst, innerhalb 2—3 Minuten, auf etwa 50° steigt. Dabei ist eine geringe Gasentwicklung zu beobachten, die unter keinen Umständen in eine heftigere Reaktion ausarten darf. Sobald die angegebenen Grade erreicht sind, kühlt man das Gemisch in Eiswasser auf 35° ab. Dann scheidet sich daraus, ohne daß weitere Stickstoffbildung zu bemerken ist, das entstandene 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol in gelben Kryställchen ab. Nach einer halben Stunde verdünnt man die Flüssigkeit mit 30 ccm Äther, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Äther und zum Schluß mit Wasser gut aus. Rohausbeute 2 g = 94 % der Theorie.

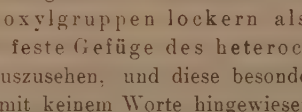
Versetzt man das auf 0° gekühlte, ätherisch-essig-salpetersaure Filtrat mit viel absolutem Äther, so scheiden sich aus ihm reichliche Mengen Diazobenzolnitrat in schön krystallinischer Form ab. Es wurde identifiziert durch die Darstellung seines Kuppelungsprodukts mit β-Naphthol und durch die Eigenschaft, unter bekannten Umständen heftig zu explodieren.

Sollte die Temperatur bei der Nitrierung etwa einmal über 55° steigen wollen, so kann man tiefergehende Zersetzungen nur vermeiden, indem man Eisstückchen in die Flüssigkeit wirft und sofort heftig kühlt.

Das rohe »Nitro-pyrazolon« ist durch geringe Beimengungen von Nitrierungsprodukten des [Anilin-azo]-pyrazolons gelb gefärbt. Man reinigt es von letzterem durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig. Man erhält es auf diese Weise in farblosen, gerade abgeschnittenen Prismen, die bei 267° unter Zersetzung schmelzen. 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol wird durch Kochen mit Eisessig, noch vollständiger mit Essigsäureanhydrid, zerstört. Dabei entweicht viel Stickoxyd, während sich die Lösung gleichzeitig tiefrot färbt. Dampft man dann das Ganze ein, so hinterbleibt eine schmierige Masse, aus der wir nichts Besonderes zu isolieren vermochten. Auch andere Versuche, eine Acetylverbindung des »Pyrazols« darzustellen, waren trotz aller Abänderungen der Versuchsbedingungen erfolglos. Entweder wurde die Substanz dabei nicht nennenswert angegriffen oder gänzlich vernichtet. Die *ortho*-ständigen Nitro- und Hydroxylgruppen lockern also ganz beträchtlich das sonst so feste Gefüge des heterocyclischen Kernes. Das war nicht vorauszusehen, und diese besondere Eigentümlichkeit, auf die Betti (l. c.) mit keinem Worte hingewiesen hat, ist wohl auch die Ursache, weshalb Schmachtenberg (l. c., S. 56) dem »Nitrierungsprodukt des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-pyrazolons« auf Grund seiner Analysen die Formel $C_7H_7O_5N_5$ (ber. C 34.8, H 2.9, N 29.05, gef. C 34.25, 34.18, H 3.62, 4.2, N 29.28, 29.50) gab und die Konstiution



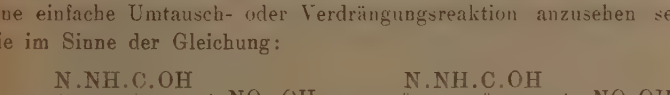
zuerteilte. Demgemäß formulierte er sein »Diammoniumsalz« (l. c., S. 57) als



$C_7H_5O_5N_5(NH_4)_2$. Ber. N 35.36. Gef. N 35.14.

Daß unser sich bei 267° zersetzendes Spaltprodukt des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazols, ohne Zweifel 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol (3-Methyl-4-nitro-5-pyrazolon Betti) ist, erwiesen wir durch direkten Vergleich mit letzteren. Wir stellten es dar, indem wir 1.5 g Isonitrosoverbindung in 7 ccm Eisessig suspendierten und dann 1 ccm konzentrierte Salpetersäure hinzufügten. Die Umsetzung des gelben in den farblosen Nitrokörper vollzieht sich rasch. Man verdünnt nun die saure Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser, läßt stehen, saugt den ausgeschiedenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser aus. Ausbeute quantitativ.

Während Knorr und Betti die Umwandlung der Isonitrosoverbindung in den entsprechenden Nitrokörper als eine Oxydation ansehen, wird sie, mit Rücksicht auf die lockere Bindung der Stickoxydgruppe an Kohlenstoff 4 des heterocyclischen Ringes, rationell als eine einfache Umtausch- oder Verdrängungsreaktion anzusehen sein, die im Sinne der Gleichung:



verläuft.

Die starke Salpetersäure verdrängt den Rest der schwächeren salpetrigen Säure.

Beide, auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate stimmen in allen ihren Eigenschaften völlig mit einander überein.

0.0893 g Sbst.: 0.1096 g CO_2, 0.0290 g H_2O (Schmachtenberg). — 0.0889 g Sbst.: 0.1114 g CO_2, 0.0337 g H_2O (Sch.). — 0.1416 g Sbst.: 0.1777 g CO_2, 0.0352 g H_2O (Haas). — 0.1119 g Sbst.: 28.8 ccm N (18°, 737 mm) (Sch.). — 0.1035 g Sbst.: 26.4 ccm N (14°, 739 mm) (Sch.). — 0.1203 g Sbst.: 29.8 ccm N (14°, 725 mm) (Haas).

$C_4H_5O_3N_3$.

Ber. C 34.1, H 2.8, N 29.00.

Gef. » 34.25, 34.18, 34.23, » 3.63, 4.2, 2.78, » 29.28, 29.50, 28.11.

Bestimmung des Mol.-Gew.: 0.1050 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 20.7 g Eisessig um 0.2°.

$C_4H_5O_3N_3$. Mol.-Gew. Ber. 143. Gef. 110.

3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol bildet Alkalisalze, deren wäßrige Lösungen neutral reagieren. Es läßt sich demgemäß, mit Phenolphthalein als Indicator, titrieren:

0.1017 g Sbst. verbrauchten 13.38 ccm Kalilauge (1 ccm = 0.0021 K).

$C_4H_4O_3N_3K$. Ber. K 21.59. Gef. K 21.89.

Das Ammoniumsalz des heterocyclischen Nitrophenols gewinnt man (Sch.), wenn man 1 g des letzteren mit 15 ccm konzentrierter Ammoniakflüssigkeit auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Ammoniakgeruch kaum mehr bemerkbar ist. Läßt man dann die Lösung erkalten, so krystallisiert das Salz in zentimeterlangen, schwach gelblich gefärbten Nadeln aus. Ausbeute 1 g. Es zersetzt sich bei 248°, löst sich leicht in reinem Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aceton, Äther, Chloroform und Ligroin.

0.0846 g Sbst.: 30.2 ccm N (20°, 718 mm) (Sch.) — 0.0804 g Sbst.: 25.4 ccm N (23°, 731 mm).

$C_4H_4O_3N_3.NH_4$. Ber. N 35.0. Gef. N 35.14, 35.04.

Das Hydrazinsalz des 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazols bildet glänzende, gelbe Nadeln, die man im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure, um anhaftende Spuren der flüchtigen Basse zu entfernen, trocknet. Seine wäßrige Lösung zeigt die bekannten Reaktionen der Diamidsalze.

0.0765 g Sbst.: 25 ccm N (24°, 731 mm) (H.) — 0.0832 g Sbst.: 27.3 ccm N (24°, 731 mm).

$[C_4H_3O_3N_3].N_2H_4 + H_2O$. Ber. N 36.5. Gef. N 36.13, 36.27.

Mit einer Reihe von Metallen bildet das heterocyclische Nitrophenol schön krystallisierende Salze. Sie wurden erhalten durch Mischung der neutral reagierenden Lösung seiner oben beschriebenen Ammoniumverbindung mit denen der betreffenden Metalle. Es bildet das 3-methyl-4-nitro-pyrazol-5-hydroxylsaure Salz des Bariums: goldgelbe, lange, derbe Prismen, des Zinks: gelbe, konzentrisch gruppierte Nädelchen, des Aluminiums: lange, gelbe, dünne Nadeln, des Silbers: gelbe, beim Erhitzen verpuffende Blättchen, des Kupfers: grüne, feine Nädelchen, des Bleies: gelbe, des Kobalts rote Krystalle und des Nickels einen fein krystallinischen, grünen Niederschlag.

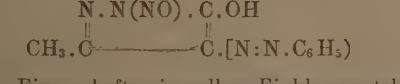
Das heterocyclische Ortho-nitrophenol läßt sich nicht benzoylieren und nicht verestern; es zersetzt kohlensaure, schwefligsaure und salpetrigsaure Salze und verschmiert bei der Behandlung mit Brom in eisessigsaurer Lösung.

Einwirkung von Natriumnitrit auf eine eisessigsaure Lösung von 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazolon.

Nach den Angaben v. Rothenburgs[1]) »verändert salpetrige Säure — das homologe — 3-Phenyl-4-[anilin-azo]-pyrazolon nicht«. Diese Behauptung dürfte den Tatsachen wohl nicht entsprechen; denn löst man 1 g unseres Azokörpers in 10 ccm Eisessig und läßt im Laufe einer Stunde bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 0.5 g Natriumnitrit in 2½ ccm Wasser zutropfen, so beginnt, schon nach Zugabe des ersten Tropfens, die Abscheidung einer gelben Substanz. Nach Schluß der Operation verdünnt man die Reaktions-

[1]) v. Rothenburg, Journ. f. prakt. Chem. [2] **52**, 33 [1895].

flüssigkeit langsam mit 20 ccm Wasser. Das in feinen gelben Nädelchen ausgeschiedene Nitrosierungsprodukt wird abgenutscht, ausgewaschen, im Exsiccator getrocknet und aus einem Chloroform-Äther-Gemisch umkrystallisiert: gelbe, seidenglänzende Nadeln, die sich bei 135° zersetzen. Die Verbindung gibt in ausgezeichneter Weise die Liebermannsche und auch die umgekehrte Bülowsche Reaktion, die sich dadurch auszeichnet, daß eine konzentriert-schwefelsaure Lösung von Oxalsäurediphenylhydrazid durch Zusatz unserer Nitrosoverbindung intensiv violettrot gefärbt wird; ein Beweis, daß aus letzterer leicht eine oxydierend wirkende Gruppe abgespalten werden kann. Daß kein salpetrigsaures Salz vorliegt, geht aus Folgendem hervor: Übergießt man den Nitrosokörper mit kalter, ganz verdünnter Natronlauge, so erhält man eine tiefrot gefärbte Lösung, aus der durch vorsichtigen Zusatz von Säure, unter Vermeidung von Temperaturerhöhung, die unveränderte Verbindung wieder ausgefällt wird. Erwärmt man dagegen die alkalische Lösung zum Sieden, stumpft dann den größten Teil des freien Alkalis durch Mineralsäure, den Rest durch Einleiten von Kohlendioxyd ab, so fällt aus der dunkelbraunroten Lösung 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol Schmp. 197° aus. Bei diesem Prozesse wurde also die Nitrosogruppe abgespalten. Auch beim Kochen mit 15-prozentiger Salzsäure oder mit Eisessig wird sie eliminiert, ohne daß wesentliche Zerstörung des Restkörpers stattfindet. Eine ebenso leichte Abspaltung ist schon früher[1]) von Muckermann beim 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon und von Bülow bei nitrosierten Säurephenylhydraziden beobachtet werden. Daraus darf man wohl folgern, daß unter den obwaltenden Experimentalbedingungen die Nitrosogruppe nicht an den Phenylrest gegangen ist, sondern das Wasserstoffatom des primären Stickstoffs des heterocyclischen Ringes ersetzt hat. Dem Präparate kommt also die Formel



zu, die mit seinen Eigenschaften in vollem Einklange steht. Schmachtenbergs Annahme (l. c., S. 59), daß eine *p*-Nitrosoverbindung vorliege, ist hinfällig. Die Verbindung ist als 1-Nitroso-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol zu bezeichnen.

Derselbe Körper wird erhalten, wenn man in eine eisessigsaure Lösung von 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol freie »salpetrige Säure«, dargestellt durch Einwirkung von Salpeter-

---

[1]) Diese Berichte **42**, 3449 [1909].

Säure, spez. Gew. 1.3, auf Arsenoxyd einleitet. Nach kurzer Zeit bildet sich ein dicker Krystallbrei von feinen gelben Nädelchen. Dann muß man die Operation sofort unterbrechen, die ausgeschiedene Substanz absaugen und mit Äther, der wenig nitrose Gase enthält, waschen. Das Rohprodukt schmilzt unter Zersetzung bei 134—135°.

1-Nitroso-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol, Aceton und Eisessig. Es ist leicht löslich in Chloroform, schwierig in Äther, kaltem Benzol und Wasser, nicht in Ligroin.

0.0530 g Sbst.: 0.1015 g CO_2, 0.0195 g H_2O. — 0.0345 g Sbst.: 0.0665 g CO_2, 0.0135 g H_2O. — 0.0615 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 734 mm).

$C_{10}H_9O_2N_5$. Ber. C 51.94, H 3.9, N 30.30.
Gef. » 52.15, 52.57, » 4.11, 4.21, » 30.31.

Leitet man in die eisessigsaure Lösung von 10 g 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazolon, ganz unbekümmert um die Abscheidung von 1-Nitroso-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol, weitere Mengen salpetriger Säure ein, so löst sich der Niederschlag wieder auf und Gasentwicklung beginnt. Dampft man dann die saure Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so schreitet die Zersetzung fort. Es hinterbleibt schließlich ein gelber, verschmierter Kuchen, der, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert, lange prismatische Nadeln bildet, die nach gründlicher Reinigung bei 113—114° schmelzen. Sie lösen sich in Alkohol, Äther, Chloroform, nicht in Ligroin, zerfließen in heißem Wasser zu einem braunen Öl, das nach einigen Stunden wieder krystallinisch erstarrt und werden von verdünnter Bicarbonatlauge mit dunkelroter Farbe aufgenommen, und daraus durch Essigsäurezusatz wieder ausgeschieden. Ausbeute 4 g. Schmachtenberg erteilte der Verbindung auf Grund dieser Eigenschaften, mit Rücksicht auf ihre Entstehung und in Folge einiger unter sich übereinstimmenden Analysen die Bruttoformel $C_6H_7O_7N_5$. Er hielt sie deshalb für [*p*-Nitranilin-azo]-oxymalonsäure:

$$[NO_2.C_6N_4.N=N].COH)(COOH)_2 \text{ (l. c., S. 25).}$$

Das ist falsch. Das Endprodukt der Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf unser »Azopyrazol« ist nichts anderes als 2.4-Dinitrophenol, welches zur Identifizierung — durch Reduktion mit Schwefelammonium — in das bei 139—140° schmelzende 2.4-Nitro-amidophenol[5]) übergeführt wurde. Nur in einem einzigen Falle konnten wir neben dem Dinitrokörper noch 1-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol isolieren. Im allgemeinen wird

[5]) Ann. d. Chem. **205**, 72.

es bei dieser etwas gewaltsamen Operation völlig zerstört, während das zweite Spaltstück: Diazobenzolnitrat in das obige, beständigere Dinitrophenol übergeht.

Reduktion des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazols[1]).

Kühlt man die Lösung von 8 g des »Azopyrazolons« in 40 ccm konzentrierter Salzsäure ab, so scheidet sich ein Brei feiner Nädelchen (Chlorhydrat des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazols) aus. Kocht man sie ½ Stunde mit 30 g Zinnchlorür, so ist sie völlig farblos geworden und scheidet beim Stehenlassen Anilinsalz ab. Die daraus isolierte Base wurde zur Identifizierung in das bei 115° schmelzende Acetanilid übergeführt.

Das salzsaure Filtrat, welches das 3-Methyl-4-amino-5-hydroxy-pyrazol als zweites Spaltstück enthalten sollte, dampft man fast zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, und fällt aus der schwach sauren Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff. In ihr ist nur noch ganz wenig Anilin vorhanden, das mittels der Schotten-Baumannschen Reaktion als Benzoylanilid herausgeholt werden konnte: 0.8 g. Dagegen ist uns die Isolierung jener zweiten Base, wegen ihrer ungemein großen Neigung, sich zu einer homologen »Rubazonsäure« zu oxydieren, nicht gelungen.

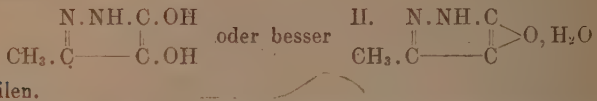
Die letztere gewinnt man in recht guter Ausbeute nach folgendem Verfahren: 5 g 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und mittels Zinkstaub in der Kälte reduziert. Ist die Flüssigkeit völlig farblos geworden, so filtriert man sie in 50 ccm einer 5-proz. heißen Eisenchloridlösung, aus der sich alsbald die roten Krystalle der »homologen Rubazonsäure« abscheiden. Rohausbeute: 2 g!! Zum Zwecke der Reinigung wurden sie in 100 ccm Eiswasser suspendiert und durch Zusatz verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht. Man filtriert die tief dunkelviolette Flüssigkeit und fällt die Verbindung durch Einleiten von Kohlendioxyd in rötlichen, goldglänzenden Blättchen, die dann endlich nochmals aus der 50-fachen Menge siedenden Eisessigs umkrystallisiert wurden.

Die »homologe Rubazonsäure«, deren eingehendes Studium vorbehalten bleibt, schmilzt unter Zersetzung bei 238°, löst sich schwer in Eisessig und nur in äußerst geringen Mengen Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und siedendem Wasser.

---

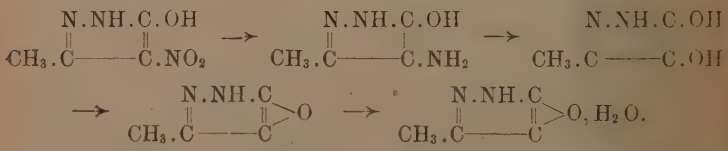
[1]) Schmachtenberg, Dissert., Tübingen 1908, S. 61.

Sie entsteht auch durch Oxydation des Reduktionsproduktes von 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol neben einem weißen, beständigen Körper von der Zusammensetzung $C_4H_6O_2N_2$, dem wir die Formel



zuerteilen.

Suspendiert man 5 g Nitropyrazolon in 50 ccm Eisessig, erhitzt zum Sieden und trägt währenddessen 10 g Zinkstaub in kleinen Portionen in die Lösung ein, so färbt sie sich zunächst rot und wird dann erst farblos. In das mit 300 ccm Wasser verdünnte Filtrat leitet man bei Siedetemperatur Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Die vom Niederschlag getrennte wasserhelle Flüssigkeit wird eingedampft. Es hinterbleibt ein rotgefärbter Rückstand. Krystallisiert man ihn aus wenig Wasser um, so bleibt »hom. Rubazonsäure« ungelöst. Aus dem Filtrat scheidet sich eine farblose Verbindung in feinen Nädelchen ab, die beim Liegenlassen an der Luft wieder rot werden. Es ist ein Gemenge zweier Körper, von denen der eine, wahrscheinlich die äußerst empfindliche Amidoverbindung, die Färbung veranlaßt. Diese und die daraus entstehende »Rubazonsäure« werden durch längeres Kochen mit Eisenchloridlösung zerstört, während der Körper $C_4H_6O_2N_2$ bei diesem Prozesse unangegriffen bleibt. Er wird für die Analyse zuerst aus verdünnter Eisenchloridlösung, dann aus Wasser umkrystallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt bei 145°. Erhitzt man $C_4H_6O_2N_2$ im Paraffinbad auf 145—150°, so geht Wasser weg und der festgewordene Rest schmilzt nun bei 205—215°. Löst man ihn in Eisessig und fällt mit Benzol aus, so erhält man wieder nach nochmaligem Umkrystallisieren die bei 145° schmelzende Substanz. Alle diese Eigentümlichkeiten machen die Formel II wahrscheinlich, da man auch außerdem noch auf Zusatz von Natronlauge zum ersten Verdampfungsrückstand starke Ammoniakentwicklung bemerkt. Der Reaktionsverlauf ist also zu kennzeichnen durch:



Dem Körper $C_4H_6O_2N_2$ haftet hartnäckig Wasser an, weshalb man bei der Analyse leicht zu wenig Kohlenstoff und zu viel Wasserstoff findet. Trocknet man wiederum zu scharf, so geht vom

Konstitutionswasser fort. Es ist deshalb nicht leicht, unter sich übereinstimmende Verbrennungsresultate zu bekommen:

0.1205 g Sbst.: 0.1714 g CO_2, 0.0702 g H_2O. — 0.1347 g Sbst.: 0.2004 g CO_2, 0.0784 g H_2O. — 0.1518 g Sbst.: 0.2331 g CO_2, 0.0882 g H_2O. — 0.1139 g Sbst.: 0.1739 g CO_2, 0.0649 g H_2O. — 0.1155 g Sbst.: 0.1742 g CO_2, 0.0677 g H_2O. — 0.1182 g Sbst.: 0.1771 g CO_2, 0.0619 g H_2O. — 0.1246 g Sbst.: 27.0 ccm N (17°, 741 mm). — 0.1323 g Sbst.: 29.2 ccm N (16°, 725 mm). — 0.1268 g Sbst.: 27.4 ccm N (17°, 733 mm).

$C_4H_6O_2N_2$. Ber. C 42.10.
Gef. » 38.79, 40.58, 41.88, 41.64, 41.14, 40.86.
Ber. H 5.27, N 24.56.
Gef. » 6.52, 6.51, 6.21, 6.37, 6.65, 5.87, » 24.87, 24.87, 24.53.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.1321 g Sbst. gaben, in 28.15 g Eisessig gelöst, eine Depression des Schmelzpunktes um 0.157°.

$C_4H_6O_2N_2$. Mol.-Gew. Ber. 114. Gef. 116.

Spaltung des 3-Methyl-4-[*m*-xylidin-azo]-5-hydroxypyrazols.

1 g des »Azopyrazolons« werden in 4 ccm Eisessig suspendiert und tropfenweise 1 ccm rauchende Salpetersäure hinzugefügt, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen darf. Der rote Krystallbrei löst sich, während gleichzeitig ganz farbloses 3-Methyl-4-nitropyrazolon ausgeschieden wird. Dann gibt man Eis hinzu, filtriert und wäscht. Ausbeute: 0.5 g.

Das eisessig-salpetersaure Filtrat wird durch noch mehr Eis auf 35 ccm verdünnt und die saure Flüssigkeit, welche reines Diazo-*m*-xylidinsalz enthält, nach dem Filtrieren in eine abgekühlte, alkalisch gehaltene, verdünnte Lösung von 1 g β-Naphthol eingetragen. Die bekannte Kombination: [*m*-Xylidin-azo]-2-naphthol scheidet sich als leuchtend roter Niederschlag ab. Sie ist nach einmaligem Umkrystallisieren rein. Ausbeute: 1.15 g. Die Aufspaltung des heterocyclischen Phenol-Farbstoffes verläuft also auch in diesem Falle so gut wie glatt.

Spaltung des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-isoxazolons.

3 g »Isoxazolon« werden in 6 ccm Eisessig suspendiert und in ziemlich raschem Tempo $1^1/_2$ ccm rauchende Salpetersäure hinzugegeben, so daß die Temperatur auf etwa 40—45° steigt. Hält man sie niedriger; so verläuft die Spaltung sehr langsam. Man bekommt eine dunkle Lösung, die man $^1/_2$ Stunde im Eisschrank stehen läßt, worauf man mit 20 ccm Eiswasser verdünnt, die ausgeschiedenen Flocken abfiltriert und das Filtrat nach bekannter Methode mit genügend

β-Naphthol kuppelt. Ausbeute an reinem, krystallisiertem [Anilin-azo]-2-naphthol: 2.45 g.

Das zweite zu erwartende Spaltstück: 3-Methyl-4-nitro-5-isoxazolon war nicht zu fassen. Es muß unter den obwaltenden Experimentalbedingungen zerstört worden sein. Als wir die essigsalpetersaure Lösung bei einem besonderen Versuche im Soxhlet-Apparat mit Äther erschöpften, den Extrakt mit Wasser und Bicarbonat schüttelten und die ätherische Lösung verdunsteten, hinterblieb reines Phenol.

Die Spaltung des entsprechenden [*p*-Toluidin-azo]-isoxazolons (2 g) geschah in ähnlicher Weise. Auch hier wurde das gewonnene Diazoniumsalz mit β-Naphthol zusammengelegt. Wir erhielten 2 g schmelzpunktreines [*p*-Toluidin-azo]-2-naphthol.

Einwirkung von Salpetersäure auf [Anilin-azo]-acetessigester.

Eine Lösung von 2 g Substanz in 6 ccm Eisessig ließen wir in eine auf —18° abgekühlte Salpetersäure einlaufen. Dabei stieg die Temperatur auf —10°. Nachdem die Mischung beendet ist, verdünnt man sofort mit Eis, da beim längeren Stehenlassen weitergehende Zersetzung eintritt. Dann äthert man die Reaktionsflüssigkeit im Soxhlet-Apparat aus, verjagt den Äther und verdünnt die hinterbleibende eisessigsaure Lösung mit Wasser. Das schwere, gelbe, sich abscheidende Öl erstarrt allmählich krystallinisch. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man gelbe Nädelchen vom Schmp. 122°: [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigester.

Bei einem zweiten Versuch wurde etwas Diazobenzol nach bekannten Methoden nachgewiesen. Im wesentlichen findet also in diesem Falle Nitrierung des Ausgangsmaterials statt, in Nebenreaktion Diazospaltung.

---

428. R. Engeland: Über erschöpfende Methylierung einiger Aminosäuren.

[Aus der physiol.-chem. Abteil. des Physiol. Instituts der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich darauf hingewiesen, daß die Produkte der erschöpfenden Methylierung der Aminosäuren sich besonders zum Nachweis und zur Bestimmung der letzteren eignen. Gleichzeitig sprach ich die Vermutung aus, daß die methylierten Aminosäuren,

[1]) Diese Berichte **42**, 2962 [1909].

namentlich die erschöpfend methylierten, die man als Betaine bezeichnet, eine große Bedeutung für den Stoffwechsel der Pflanzen und Tiere zukommt. Aus beiden Gründen ist eine Kenntnis der erschöpfend methylierten Aminosäuren, soweit sie als Eiweiß-Spaltungsprodukte in Betracht kommen, erforderlich.

Ich habe daher einige Aminosäuren der erschöpfenden Methylierung unterworfen, mit denen diese Operation noch nicht früher vorgenommen war.

Nämlich zunächst

I. Die α-Amino-β-phenylpropionsäure, das Phenyl-alanin.

Das synthetische Präparat wurde mit methylalkoholischer Kalilauge aufgenommen und mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Das Gemenge wurde mehrere Stunden auf dem Wasserbad in gelindem Sieden erhalten. Ab und zu wurde mit methylalkoholischer Kalilauge alkalisch gemacht und noch einigemal etwas Jodmethyl zugesetzt. Schließlich wurde mit etwas verdünnter Salzsäure neutralisiert und der Methylalkohol verjagt. Im Rückstand wurde durch Digerieren mit frisch gefälltem Chlorsilber das Jod durch Chlor verdrängt und durch Aufnehmen des zur Trockne abgedampften Filtrates mit Äthylalkohol vom Chlorkalium befreit. Die alkoholische Lösung wurde mit 20-proz. alkoholischem Platinchlorid ausgefällt und die Fällung aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das in Wasser schwer lösliche Salz war die Platinchloriddoppelverbindung des *N*-Trimethyl-phenyl-alaninmethylesters.

0.1045 g Sbst.: 0.0249 g Pt.

$(C_{12}H_{20}NO_2)_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.9. Gef. Pt 22.9.

Das Salz schmilzt bei 177—178°. Mittels Schwefelwasserstoff wurde aus dieser Verbindung das Platin entfernt und so das Chlorid des *N*-Trimethyl-phenyl-alanins hergestellt, das krystallinisch und luftbeständig ist. Es wurde in das ziemlich schwer lösliche, goldgelbe Chloraurat übergeführt, welches analysiert wurde.

0.1410 g Sbst.: 0.1356 g CO_2, 0.0490 g H_2O. — 0.1278 g Sbst.: 0.0459 g Au.

$C_{12}H_{18}NO_2.AuCl_4$. Ber. C 26.3, H 3.3, Au 36.0.
Gef. » 26.2, » 3.9, » 35.9.

Das Goldsalz schmolz bei 94—95°. Das Phenylalanin zeigt also bei der Methylierung ein durchaus normales Verhalten.

II. α-Amino-glutarsäure, Glutaminsäure.

Die aus Eiweiß gewonnene Glutaminsäure wurde ganz in der oben geschilderten Weise behandelt. Es wurde aber nicht mit Pla-

tinchloridlösung, sondern mit gesättigter alkoholischer Quecksilberchloridlösung ausgefällt. Aus der zähen und fadenziehenden Fällung, die mit Quecksilberchloridlösung gut gewaschen war, wurden mit Schwefelwasserstoff die Chloride gewonnen. Diese wurden mit 30-proz. Goldchloridlösung in die Chloraurate übergeführt. Es waren zwei verschiedene Körper vorhanden. Ein schwerer lösliches, in gelben Nadeln krystallisierendes Goldsalz, das seinen Analysenzahlen nach sich von der Glutaminsäure um ein Plus von vier Methylgruppen unterscheidet.

0.1281 g Sbst.: 0.0935 g CO_2. 0.0396 g H_2O. — 0.1281 g Sbst.: 0.0468 g Au.

$C_9H_{17}NO_4$, $HAuCl_4$. Ber. C 19.9, H 3.3, Au 36.3.
Gef. » 19.9, » 3.5, » 36.5.

Schmp. 128°.

Möglicherweise liegt hier ein Dimethylester der *N*-Dimethylglutaminsäure vor. Doch wurde durch mehrstündiges Erhitzen des Chlorides mit verdünnter Salzsäure die Verbindung nicht verändert. Das aus dem so behandelten Chlorid hergestellte Goldsalz zeigte gleiche Eigenschaften und Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial.

0.1029 g Sbst.: 0.374 g Au.

Ber. Au 36.3. Gef. Au 36.4.

Neben diesem schwerer löslichen Goldsalz fand sich ein in Wasser sehr leicht lösliches, hygroskopisches, das sich stets zunächst als Öl abschied und immer erst nach längerem Stehen in der Kälte krystallinisch erstarrte. Die Analysenwerte stimmen gut zu dem Chloraurat einer Dimethyl-glutaminsäure.

0.1285 g Sbst.: 0.492 g Au.

$C_7H_{13}NO_4$, $HAuCl_4$. Ber. Au 38.3. Gef. Au 38.3.

Die Glutaminsäure zeigt also ein wesentlich anderes Verhalten als ihr niederes Homologes, die Asparaginsäure, die bei der erschöpfenden Methylierung unter Abspaltung ihres Stickstoffs in Form von Trimethylamin Fumarsäure liefert[1]. Die Konstitution der bei der Methylierung der Glutaminsäure entstandenen Körper hoffe ich bald endgültig feststellen zu können; auch beabsichtige ich, die übrigen Eiweiß-Spaltungsprodukte auf ihr Verhalten bei der erschöpfenden Methylierung zu untersuchen, soweit dieselben darauf hin noch nicht geprüft sind.

---

[1]) Körner und Menozzi, Gazz. chim. Ital. **11**, 2458.

429. Theodor Posner und Karl Rohde: Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. VIII. Über die Addition von Hydroxylamin an ungesättigte Säuren mit konjugierten Doppelbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor einiger Zeit wurden wir durch eine von anderer Seite gemachte Veröffentlichung[1]) gezwungen, über einige Resultate unserer Untersuchung über die Addition von Hydroxylamin an ungesättigte Säuren mit konjugierten Doppelbindungen eine vorläufige Mitteilung[2]) zu machen, deren Inhalt nunmehr vervollständigt werden soll.

Wie wir damals schon mitteilten, und wie auch Riedel und Schulz fanden, addiert der Ester der *Cinnamenyl-acrylsäure*, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.COOAlk$, in der Kälte 3 Moleküle Hydroxylamin, indem gleichzeitig der esterbildende Alkohol abgespalten wird. Da der entstehende Körper vollkommen analog dem von dem einen von uns früher[3]) als β-Hydroxylamino-hydrozimtsäure-hydroxamoxim-hydrat erwiesenen Körper ist, und da sich alle von Riedel und Schulz gegen eine derartige Auffassung vorgebrachten Einwände als nicht stichhaltig erwiesen haben, fassen wir das Produkt als *β-Hydroxylamino-β-cinnamenylpropionsäure-hydroxamoxim-hydrat* auf.

Riedel und Schulz geben an, aus dieser Verbindung beim Erwärmen mit Methylalkohol oder beim Behandeln mit Ammoniak die entsprechende *β-Hydroxylamino-hydroxamsäure* erhalten zu haben. Wir haben diese Versuche genau unter den in den Originalabhandlungen[4]) beschriebenen Bedingungen mehrfach wiederholt, konnten aber niemals etwas anderes als *Cinnamenylacryl-hydroxamsäure* gewinnen.

Daß das Hydroxamoxim-hydrat entgegen den Angaben von Riedel und Schulz glatt in *β-Amino-β-cinnamenylpropionsäure* überführbar ist, haben wir in unserer vorläufigen Mitteilung schon erwähnt. Ebenso ist dort schon durch den oxydativen Abbau der *Benzoylamino-cinnamenyl-propionsäure* der Beweis für die β-Stellung der Aminogruppe im wesentlichen erbracht worden. Hierzu[5]) ist nur noch nachzutragen, daß es inzwischen auch gelungen ist, das zweite Spaltungsprodukt

---

[1]) Riedel und Schulz, Ann. d. Chem. **367**, 14 [1909].
[2]) Diese Berichte **42**, 2785 [1909].
[3]) Posner, diese Berichte **40**, 218 [1907].
[4]) E. Schulz, Diss., Halle 1908 und Ann. d. Chem. **367**, 34 [1909].
[5]) Diese Berichte **42**, 2794 [1909].

als die erwartete *Benzoyl-asparaginsäure* zu identifizieren und so den Beweis zu vervollständigen.

Von Interesse ist ferner, daß sowohl die *Benzoylamino-cinnamenyl-propionsäure*, $C_6H_5.CH:CH.CH(NH.Bz).CH_2.CO_2H$, als auch ihr Methylester allen Versuchen trotzten, an die noch vorhandene Doppelbindung Hydroxylamin oder Brom anzulagern. Namentlich auffallend ist die Unfähigkeit dieser Doppelbindung, Brom zu addieren. Die Trägheit gegen Hydroxylamin scheint dagegen allen einfachen Äthylendoppelbindungen eigen zu sein. Wie später noch ausführlicher in anderen Arbeiten gezeigt werden soll, scheint die C:C-Doppelbindung erst dann für Hydroxylamin aufnahmefähig zu werden, wenn sie mit einer anderen Doppelbindung bestimmter Art konjugiert ist, d. h. wenn sie gewissen anderen ungesättigten Gruppen (CO, NO_2 usw.) benachbart steht.

Daß entgegen der Behauptung von Riedel und Schulz auch die freie *Cinnamenyl-acrylsäure* mit Hydroxylamin reagiert, ist schon in unserer vorläufigen Mitteilung gesagt worden; ebenso, daß diese Reaktion nur sehr träge verläuft. Während die Überführung der freien Zimtsäure in Aminohydrozimtsäure in etwa 5 Stunden vor sich gegangen ist, braucht die analoge Reaktion hier etwa 240-stündiges Kochen. Der Ersatz der C_6H_5-Gruppe durch die Gruppe $C_6H_5.CH:CH$, hat also die Reaktionsfähigkeit der benachbarten C:C-Gruppe bezw. des benachbarten Systems C:C.C:O stark herabgedrückt. Ein ausführliches Eingehen auf diese theoretischen Fragen soll einer demnächst in den »Annalen« erscheinenden größeren Arbeit vorbehalten bleiben.

Um eine Anschauung zu bekommen, in welcher Weise der Bau des Moleküls die Additionsfähigkeit gegen Hydroxylamin beeinflußt, haben wir dann noch außer der *Cinnamenyl-acrylsäure*, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO_2H$, drei analog gebaute Säuren, nämlich

Sorbinsäure, $CH_3.CH:CH.CH:CH.CO_2H$,

Piperinsäure, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO_2H$, und

α-Phenyl-cinnamenyl-acrylsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH:C(C_6H_5).CO_2H$,

und deren Ester in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Alle drei Säuren und ihre Ester reagieren mit Hydroxylamin, so daß auch die in Bezug auf die Sorbinsäure von Riedel und Schulz gemachten Beobachtungen nicht zutreffen. Immerhin zeigen die hier untersuchten vier analogen Säuren recht erhebliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin.

Die *Sorbinsäure* scheint etwa die gleiche Reaktionsfähigkeit zu besitzen, wie die Cinnamenyl-acrylsäure, d. h. der Methylester addiert schon in der Kälte Hydroxylamin, während beim Kochen Ester und freie Säure allmählich die betreffende *Amino-hydrosorbinsäure* liefern. Der Austausch von C_6H_5 gegen CH_3 hat also keine besonders auffälligen Wirkungen. Dies stimmt überein mit den später zu veröffentlichenden Erfahrungen, die beim Vergleich der Zimtsäure mit der Acrylsäure gemacht worden sind. Dagegen zeigt die *Piperinsäure* der Cinnamenylacrylsäure gegenüber eine deutliche Herabminderung der Reaktionsfähigkeit.

In der Kälte konnte der Piperinsäureester seiner Unlöslichkeit wegen nicht untersucht werden. In der Hitze konnte beim Ester erst nach 20 Stunden deutliche Bildung von Aminosäure beobachtet werden, und noch nach 50-stündigem Kochen waren beträchtliche Estermengen unverändert; bei der freien Säure war noch nach 240-stündigem Kochen ein großer Teil unverändert, während bei der Cinnamenylacrylsäure der Ester schon nach 3 Stunden deutliche Bildung von Aminosäure zeigte und nach 30-stündigem Kochen vollkommen verbraucht war, und von der freien Säure nach 240 Stunden nichts mehr nachgewiesen werden konnte.

Die Methylendioxy-Substitution im Phenylrest beeinflußt also die benachbarte Doppelbindung im ungünstigen Sinne. Auch dies stimmt mit den allgemeinen Erfahrungen überein, die der eine von uns über kernsubstituierte Zimtsäuren demnächst veröffentlichen wird.

Dasselbe gilt bezüglich der *α-Phenyl-cinnamenylacrylsäure*, die, wie alle untersuchten α-alkylierten ungesättigten Säuren, eine sehr stark herabgeminderte Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin zeigt.

Hier konnte in der Kälte gar keine Einwirkung von Hydroxylamin auf den Methylester erzielt werden. In der Hitze konnte beim Ester erst nach 70-stündigem Kochen deutliche Bildung von Aminosäure beobachtet werden. Die freie Säure hatte auch nach 240-stündigem Kochen nur ziemlich wenig Aminosäure gebildet.

Schließlich wurden noch einige Versuche mit der *Cinnamylidenmalonsäure*, $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$, und deren Ester angestellt. Die Resultate dieser Versuche sind jedoch noch unbestimmt und sollen nur kurz erwähnt werden. Die freie Säure reagiert beim Kochen unter Abspaltung einer Carboxylgruppe, d. h. sie liefert dieselbe Aminosäure, die wir schon aus der Cinnamenylacrylsäure erhielten. Der Methylester addiert in der Kälte Hydroxylamin unter Bildung eines stickstoffreichen Produktes, dessen Zusammensetzung nicht mit voller Sicherheit bestimmt werden konnte, das aber seinen Eigenschaften nach ein Hydroxamoxim-hydrat sein dürfte und offenbar vier Hydroxylaminreste enthält. Das aus dem Ester in der Hitze entstehende Produkt konnte nicht analysenrein erhalten werden.

Experimenteller Teil.

I. Cinnamenyl-acrylsäure. Die experimentellen Daten über das Verhalten dieser Säure sind schon fast vollständig in unserer vorläufigen Mitteilung gegeben worden und sind nur noch durch folgende kurze Notizen zu ergänzen. Läßt man eine Lösung von 4 g Cinnamenyl-acrylsäuremethylester und 4 g destilliertem Hydroxylamin in 70 ccm Methylalkohol 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen und dunstet dann im Vakuum ohne Erwärmen ein, so erhält man ein Produkt, das zur Reinigung von unverändertem Ester mehrmals mit kleinen Mengen kalten Methylalkohols verrieben und abgesaugt und schließlich noch mit Äther gewaschen wird. Das rötliche, krystallinische Produkt schmilzt bei 120° unter lebhafter Zersetzung. Es liefert seiner großen Zersetzlichkeit wegen keine gut stimmenden Analysen, hat aber, wie auch Riedel und Schulz annehmen, zweifellos die Zusammensetzung $C_{11}H_{17}O_4N_3$. Es ist unserer Auffassung nach

β-Hydroxylamino-β-cinnamenyl-propionsäure-hydroxamoxim-hydrat.

$$C_6H_5.CH{:}CH.\underset{\underset{NH.OH}{|}}{CH}.CH_2.C\begin{matrix}OH\\ \diagdown NH.OH\\ \diagdown NH.OH\end{matrix}$$

0.1888 g Sbst.: 25.3 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{11}H_{17}O_4N_3$. Ber. N 16.5. Gef. N 15.0.

Kocht man 0.4 g dieser Verbindung längere Zeit mit 5 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der in verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich ist und bei 232° schmilzt. Hiernach sowie nach der Analyse liegt die schon in unserer vorläufigen Mitteilung beschriebene

β-Amino-β-cinnamenyl-propionsäure,

$$C_6H_5.CH:CH.CH(NH_2).CH_2.CO_2H,$$

vor.

0.0464 g Sbst.: 3.1 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{11}H_{13}O_2N$. Ber. N 7.3. Gef. N 7.6.

Dieselbe Aminosäure entsteht übrigens auch in geringer Menge, wenn man Cinnamenyl-acrylsäuremethylester mit alkoholischer Hydroxylaminlösung mehrere Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt.

Riedel und Schulz geben an, daß das erste Zersetzungsprodukt des Hydroxamoxim-hydrates die *β-Hydroxylamino-β-cinnamenyl-propionhydroxamsäure* von besonderer Beständigkeit ist. Die genaue Vorschrift zur Darstellung dieser Verbindung lautet folgendermaßen:

»Eine Lösung von 5 g Cinnamenyl-acrylsäuremethylester und 4.5 g 75-prozentigem Hydroxylamin wird in einem mit Natronkalkrohr versehenen Gefäße mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wird im Exsiccator eingeengt, die konzentrierte methylalkoholische Lösung mit starkem Ammoniak versetzt und zur Entfernung unveränderten Esters mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird sodann mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert. Dabei fällt die Hydroxamsäure in gelben Flocken aus. Die Säure wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und in wenig Methylalkohol unter gelindem Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten und nach Zusatz von trocknem Äther scheidet sie sich in feinkörnigen, weißen, mitunter etwas gelblich gefärbten Krystallen aus. Sie ist löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, verdünnten Säuren und Alkalien, Alkalicarbonaten und konzentriertem Ammoniak, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Sie schmilzt bei 131—133° unter starkem Aufschäumen und reduziert schon in der Kälte Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.«

Trotzdem wir mehrmals genau nach dieser Vorschrift arbeiteten, erhielten wir bei der Neutralisation stets ein Prudukt, das zwar in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak, nicht aber in verdünnten Säuren löslich war und sich auch nicht aus seiner methylalkoholischen Lösung mit Äther ausfällen ließ. Der Niederschlag wurde daher durch mehrmaliges Lösen in Ammoniak und Fällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt. Er bildet ein weißes Pulver vom Schmp. 146°, das in kaltem Wasser unlöslich ist, mit Eisenchlorid Violettfärbung gibt und Fehlingsche Lösung in der Kälte nicht reduziert. Hiernach wie nach der Analyse ist die Verbindung zweifellos

Cinnamenyl-acrylhydroxamsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C(OH):N.OH$.

I. 0.1578 g Sbst.: 10.2 ccm N (16.5°, 757 mm). — II. 0.1030 g Sbst.: 6.6 ccm N (16°, 767 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N$. Ber. N 7.4. Gef. N I. 7.5, II. 7.4.

Die von Riedel und Schulz beschriebene Säure konnte auf keine Weise erhalten werden.

Sowohl die früher beschriebene *β-Benzoylamino-cinnamenyl-propionsäure* als auch ihr *Methylester* wurden nach 240-stündigem, ununterbrochenem Kochen mit einer alkoholischen Lösung mehrerer Mol.-Gew. freien Hydroxylamins unverändert zurückgewonnen. Die Bildung salzsäurelöslicher Produkte, d. h. Addition von Hydroxylamin an die vorhandene Äthylenbindung, konnte nicht beobachtet werden. Ferner wurde eine Lösung desselben Methylesters in Eisessig mit einer Lösung von 2 Atomgew. Brom in Eisessig allmählich versetzt. Es trat zwar immer ziemlich schnell Entfärbung, gleichzeitig aber auch Bromwasserstoff-Entwicklung auf. Durch Zusatz von Wasser wurde fast der ganze

Methylester in unverändertem Zustande zurückerhalten und als solcher durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe, sowie durch das negative Ergebnis einer Brombestimmung erwiesen. Eine Addition von Brom hatte also nicht stattgefunden [1]).

II. Sorbinsäure. Die Sorbinsäure wurde nach den Angaben von Doebner [2]) dargestellt. Sie lieferte bei der Veresterung mit Methylalkohol und 10 Proz. konzentrierter Schwefelsäure glatt den bisher anscheinend noch nicht beschriebenen

Sorbinsäure-methylester, $CH_3.CH:CH.CH:CH.CO.OCH_3$.

Er bildet eine wasserklare ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Der Siedepunkt liegt unter 759 mm Druck bei 180°.

0.2009 g Sbst.: 0.4885 g CO_2, 0.1428 g H_2O.

$C_7H_{10}O_2$. Ber. C 66.6, H 8.0.
Gef. » 66.3, » 7.9.

Die freie Sorbinsäure zeigt nach mehrstündigem Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von 4 Mol.-Gew. freien Hydroxylamins keine Einwirkung. Nach 240-stündigem ununterbrochenem Kochen war dagegen anscheinend alle Sorbinsäure verschwunden, und beim Eindunsten resultierte ein Öl, das in verdünnten Säuren und in Sodalösung leicht löslich war und durch Überführung in das weiter unten beschriebene Benzoylderivat als *Amino-hydrosorbinsäure* erwiesen wurde.

Läßt man eine Lösung von 3 g Sorbinsäuremethylester und 5 g destilliertem Hydroxylamin in Methylalkohol eine Woche lang im Eisschrank stehen und dunstet dann bei Zimmertemperatur völlig ein, so hinterbleibt ein Öl, das in verdünnten Säuren und in Soda leicht löslich ist, also keinen unveränderten Ester mehr enthält. Wahrscheinlich ist es ein *β-Hydroxylamino-hydrosorbinsäure-hydroxamoximhydrat*, denn beim Kochen mit Methylalkohol liefert es ebenfalls Aminohydrosorbinsäure, die wiederum als Benzoylverbindung identifiziert wurde.

Kocht man eine Lösung von 4.5 g Sorbinsäuremethylester und 7 g destilliertem Hydroxylamin in 35 ccm Methylalkokol 10 Stunden am Rückflußkühler und versetzt nach dem Erkalten mit trocknem Äther, so scheidet sich ein Öl ab, das in verdünnter Salzsäure und Soda leicht löslich ist. Da das Öl in keiner Weise zur Krystallisation gebracht und auch nicht ohne Zersetzung destilliert werden konnte, mußte auf eine Analyse verzichtet werden. Nach seinen Eigenschaften

---

[1]) Näheres über alle negativ verlaufenen Versuche siehe Karl Rohde, Dissert. Greifswald 1910.

[2]) Diese Berichte **33**, 2140 [1900].

und nach der Analyse des folgenden Benzoylderivats ist es aber zweifellos

β-Amino-α-hydrosorbinsäure (β-Amino-γ, δ-hexensäure),
$CH_3.CH:CH.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$.

Die gesamte Reaktionsflüssigkeit des vorstehenden Versuchs wurde auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit 50 ccm Wasser, 25 g Benzoylchlorid und starker Natronlauge nach der Schotten-Baumannschen Methode benzoyliert. Die mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Fällung wurde nach dem Trocknen zur Lösung der Benzoesäure so lange mit niedrig siedendem Petroläther ausgekocht, als derselbe noch etwas aufnahm. Der in Petroläther unlösliche, etwas schmierige Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildete dann ein gelbliches Pulver vom Schmp. 152°, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Alkohol, Äther und Alkalien dagegen löslich ist. Nach der Analyse war es die erwartete

β-Benzoylamino-α-hydrosorbinsäure (β-Benzoylamino-γ, δ-hexensäure),
$CH_3.CH:CH.CH(NH.CO.C_6H_5).CH_2.CO_2H$.

0.1652 g Sbst.: 0.4082 g CO_2, 0.1028 g H_2O. — 0.2020 g Sbst.: 11.1 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{13}H_{15}O_3N$. Ber. C 67.0, H 6.4, N 6.0.
Gef. » 67.3, » 6.9, » 6.2.

III. Piperinsäure. Der anscheinend noch nicht bekannte *Piperinsäure-methylester*, $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.OCH_3$, wurde aus der käuflichen Piperinsäure durch 6-stündiges Kochen mit der 10-fachen Menge Methylalkohols, der 10 Proz. konzentrierte Schwefelsäure enthält, gewonnen. Eine vollkommene Lösung tritt hierbei nicht ein, sondern in demselben Maße, wie sich Piperinsäure löst, fällt Ester aus. Das Ganze wird in Wasser gegossen, die Abscheidung mit überschüssiger Sodalösung verrieben und mit Wasser gewaschen. Dann wurde in heißem Methylalkohol gelöst und in Sodalösung eingegossen. Die nunmehr ziemlich reine Abscheidung wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und bildete glänzende Krystalle vom Schmp. 146°.

0.1615 g Sbst.: 0.3951 g CO_2, 0.0792 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_4$. Ber. C 67.2, H 5.2.
Gef. » 66.7, » 5.5.

Die freie Piperinsäure reagiert nur sehr träge mit Hydroxylamin. Kocht man 5 g Piperinsäure, die in 300 ccm siedendem Methylalkohol gelöst sind, mit einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung aus 7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2.3 g Natrium, so ist nach zwölf-

[illegible] Kochen noch keine Einwirkung nachweisbar. Die Lösung [illegible] aber 24 Stunden ohne Unterbrechung gekocht und dann [illegible] eingedampft. Von dem Rückstand war nur ein sehr geringer Teil in verdünnter Salzsäure löslich, während sich die Hauptmenge [illegible] als unveränderter Piperinsäure erwies. Die salzsaure Lösung lieferte beim genauen Neutralisieren mit Ammoniak einen [illegible] Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren mit [illegible] im Filtrate verbliebenen β-[illegible] identifiziert wurde. Bei sehr langer Einwirkung findet also eine wenn auch nur geringfügige Addition statt.

Der Piperinsäuremethylester wurde seiner geringen Löslichkeit wegen in der Kälte nicht auf sein Verhalten gegen Hydroxylamin geprüft. Als 15 g Piperinsäuremethylester mit 400 ccm Methylalkohol und einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung aus 21 g Hydroxylamin[illegible]chlorhydrat und 7 g Natrium gekocht wurden, trat nach etwa [illegible] Stunden völlige Lösung und nach etwa 20 Stunden eine erneute Krystallausscheidung ein. Nach etwa 30 Stunden mußte wegen des [illegible] Siedens abfiltriert werden. Die klare Lösung lieferte bei [illegible] 24-stündigem Kochen noch neue Mengen krystallinischer Ausscheidung. Das krystallinische Produkt wurde mit verdünnter Salzsäure innig verrieben und 24 Stunden stehen gelassen, wobei es sich teilweise löste. Der Rückstand war unveränderter Piperinsäuremethylester. Die salzsaure Lösung wurde mit Ammoniak genau neutralisiert und lieferte bei längerem Stehen eine reichliche weiße Fällung, die aus Wasser umkrystallisiert wurde und sich als

α-Amino-[illegible]-β-3.4-methylendioxyphenylpropylsäure, $C_{10}H_{11}O_4N$, $C_6H_3O_2:CH:CH:CH(NH_2).CH_2.CO_2H$,

erwies.

0.2142 g Subst.: 11.5 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N$. Ber. N 6.0. Gef. N 6.0.

Die Aminosäure bildet weiße Nadeln, die bei 231° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist unlöslich in Äther, wenig löslich in Alkohol, Methylalkohol und Wasser in der Kälte, aber ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. In verdünnten Säuren und Alkalien ist sie leicht löslich.

β-Benzoylamino-α-[illegible]propionsäure.

$C_{10}H_{9}O_4N$, $C_6H_5.CH:CH.CH(NH.CO.C_6H_5).CH_2.CO_2H$.

[illegible] 1 g der [illegible] mit 10 ccm Wasser und 5 g Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumannschen Methode. Nach der [illegible] wird mit [illegible] unter kräftigem [illegible] verdünnter Salzsäure angesäuert. Aus der ätheri-

schen Schicht scheiden sich weiße Krystalle ab, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Weiße Krystalle vom Schmp. 188°, die in Äther, Wasser und verdünnten Säuren sehr wenig löslich, in Alkalien dagegen leicht löslich sind.

0.1970 g Sbst.: 7.2 ccm N (16.5°, 751 mm).

$C_{19}H_{17}O_5N$. Ber. N 4.1. Gef. N 4.2.

β-Ureido-α-hydropiperinsäure,

$(CH_2O_2)C_6H_3.CH:CH.CH(NH.CO.NH_2).CH_2.CO_2H$.

5 g Aminohydropiperinsäure werden in 125 ccm heißen Wassers suspendiert und mit einer Lösung von 2.5 g Kaliumcyanat in 5 ccm Wasser 2—3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der Niederschlag aus etwa 80-proz. Alkohol umkrystallisiert. Weiße, glänzende Krystalle vom Schmp. 211°, die in Alkohol und in heißem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

0.1502 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 738 mm).

$C_{13}H_{14}O_5N_2$. Ber. N 10.1. Gef. N 10.1.

Daß die Aminogruppe der Amino-hydropiperinsäure in β-Stellung zur Carboxylgruppe steht, geht daraus hervor, daß die vorstehende Ureidosäure beim Erhitzen ein inneres Anhydrid bildet. Erhitzt man 5 g der Ureidosäure in einem Reagensglas im Schwefelsäurebad bis zur Beendigung des Schäumens auf 215°, so erhält man eine bernsteinartige Schmelze, die sich nach dem Pulvern allmählich in 100 ccm siedendem Alkohol löst und beim Erkalten in gelblichen Knollen auskrystallisiert. Das Produkt wird zur Entfernung unveränderter Ureidosäure mit verdünntem Ammoniak behandelt und dann noch mehrmals umkrystallisiert. Gelbliches Pulver vom Schmp. 224°. Die Unlöslichkeit des Produkts in Alkalien zeigt, daß die Carboxylgruppe der Ureidosäure in Reaktion getreten ist. Die neue Verbindung ist also:

3.4-Methylendioxycinnamenyl-dihydrouracil,

$$(CH_2O_2)C_6H_3.CH:CH.\underset{\underset{NH.CO-NH}{|}}{CH}.CH_2.CO$$

0.0869 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{13}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 10.7. Gef. N 10.2.

IV. α-Phenyl-cinnamenyl-acrylsäure. Das Ausgangsmaterial wurde nach den Angaben von Thiele und Schleußner[1]) dargestellt. Der bisher anscheinend noch nicht beschriebene *α-Phenyl-cinnamenyl-acrylsäure-methylester*, $C_6H_5.CH:CH.CH:C(C_6H_5).CO.OCH_3$, wurde in üblicher Weise dargestellt. Gelbliche Krystalle aus Alkohol.

[1]) Ann. d. Chem. **306**, 197 [1899].

Schmp. 79—80°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol und leicht löslich in Äther.

0.1514 g Sbst.: 0.4505 g CO_2, 0.0877 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_2$. Ber. C 81.1, H 6.1.
Gef. » 81.1, » 6.5.

Als 4 g freie Phenyl-cinnamenyl-acrylsäure in 50 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung aus 5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1.4 g Natrium gekocht wurden, war nach 20-stündigem Kochen noch keine Einwirkung nachzuweisen. Als dagegen nach 260-stündigem Kochen auf ein kleines Volumen eingedunstet wurde, schieden sich weiße Nadeln aus, die sich als die bequemer aus dem Ester erhältliche *α-Phenyl-β-amino-β-cinnamenyl-propionsäure* (s. unten) erwiesen.

Der Phenyl-cinnamenyl-acrylsäuremethylester reagiert in der Kälte nicht mit alkoholischer Hydroxylaminlösung, als dagegen 10 g des Esters mit einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung aus 12 g Hydroxylaminchlorhydrat und 5.2 g Natrium gekocht wurden, erfolgte nach dreitägigem Kochen eine starke weiße Krystallabscheidung. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Wasser in weißen Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in verdünnten Säuren und Alkalien, wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol und unlöslich in Äther. Die Verbindung ist nach Analyse und Verhalten

α-Phenyl-β-amino-β-cinnamenyl-propionsäure.

$C_6H_5.CH:CH.CH(NH_2).CH(C_6H_5).CO_2H$.

0.1772 g Sbst.: 0.4964 g CO_2, 0.1016 g H_2O. — 0.1577 g Sbst.: 7.6 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{17}H_{17}O_2N$. Ber. C 76.4, H 6.3, N 5.2.
Gef. » 76.4, » 6.4, » 5.5.

α-Phenyl-β-benzoylamino-β-cinnamenyl-propionsäure.

$C_6H_5.CH:CH.CH(NH.CO.C_6H_5).CH(C_6H_5).CO_2H$,

entsteht aus vorstehender Aminosäure mit der fünffachen Menge Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumannschen Methode und wird ebenso wie die oben beschriebene Benzoylamino-hydropiperinsäure isoliert. Weiße, glänzende Krystalle aus Alkohol, die in Äther, Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind und bei 222.5° schmelzen.

0.1772 g Sbst.: 6.0 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{24}H_{21}O_3N$. Ber. N 3.8. Gef. N 3.9.

Suspendiert man 4.5 g der Aminosäure in 125 ccm Wasser und erhitzt nach Zusatz von 2.5 g Kaliumcyanat ½ Stunden auf dem Wasserbade, so fällt Benzoylharnstoff aus der erkalteten und filtrierten Lösung:

α-Phenyl-β-ureido-β-cinnamenyl-propionsäure,

$C_6H_5.CH:CH.CH(NH.CO.NH_2).CH(C_6H_5).CO_2H.$

Dieselbe krystallisiert aus 75-proz. Alkohol in farblosen, glänzenden Nädelchen vom Schmp. 197°, ist in verdünnten Alkalien leicht löslich, in kaltem Alkohol und Wasser wenig löslich und in verdünnten Säuren unlöslich.

0.1848 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{15}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 9.0. Gef. N 8.7.

Auch diese Ureidosäure spaltet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Wasser ab und liefert ein in verdünnten Alkalien unlösliches inneres Anhydrid, das

4-Cinnamenyl-5-phenyl-dihydrouracil,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH:CH.CH.CH(C_6H_5).CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad NH \;-CO\;-NH \end{array}$$

Es läßt sich nur sehr schlecht aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und bildet ein helles Pulver, das bei 192° erweicht und bei 212.5° schmilzt.

I. 0.1054 g Sbst.: 8.0 ccm N (15°, 774 mm). — II. 0.0876 g Sbst.: 7.0 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 9.5. Gef. N I. 9.0, II. 9.1.

V. Cinnamyliden-malonsäure. Die Säure wurde nach der Vorschrift von Liebermann[1]) gewonnen. Kocht man diese Säure 240 Stunden mit einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure die schon in unserer vorläufigen Mitteilung beschriebene

β-Amino-β-cinnamenyl-propionsäure,

$C_6H_5.CH:CH.CH(NH_2).CH_2.CO_2H.$

0.1865 g Sbst.: 12.6 ccm N (20°, 738 mm).

$C_{11}H_{13}O_2N$. Ber. N 7.3. Gef. N 7.5.

Läßt man eine Lösung von 3 g Cinnamyliden-malonsäuremethylester in 110 ccm Methylalkohol mit 4 g destilliertem Hydroxylamin 6 Tage im Eisschrank stehen und versetzt dann so lange mit Äther, als noch eine Fällung erfolgt, so entsteht ein etwas schmieriger, weißer Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Das durch Auswaschen mit Äther gereinigte weiße Pulver ist in Alkohol, Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich und zersetzt sich bei etwa 72° unter starker Gasentwicklung. Nach der Analyse und dem ganzen Verhalten des Körpers ist derselbe ein Hydroxylamino-

[1]) Diese Berichte **28**, 1439 [1895].

hydroxamoxim-hydrat. Da eine Reinigung des Körpers unmöglich ist, haben die Analysenresultate, die auf eine *Verbindung* $C_{13}H_{22}O_7N_4$ hinweisen würden, nur zweifelhaften Wert, zumal sich für eine solche Verbindung keine sehr wahrscheinliche Konstitutionsformel findet. Immerhin zeigen die Analysen deutlich, daß ein Molekül des Esters mit wenigstens vier Molekülen Hydroxylamin reagiert hat.

I. 0.1026 g Sbst.: 0.3090 g CO_2, 0.1026 g H_2O. — II. 0.1771 g Sbst.: 0.2926 g CO_2, 0.1036 g H_2O. — III. 0.1192 g Sbst.: 17.6 ccm N (18°, 738 mm). — IV. 0.2466 g Sbst.: 36.3 ccm N (18.5°, 742 mm).

$C_{13}H_{22}O_7N_4$. Ber. C 45.1, H 6.3, N 16.2.
Gef. » 46.3, 45.1, » 6.3, 6.6, » 16.5, 16.5.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Cinnamyliden-malonsäuremethylester in der Hitze konnte ebenfalls noch kein eindeutiges Resultat erhalten werden.

Greifswald, 23. September 1910.

430. Rudolf Fabinyi und Tibor Széki: Über eine leichte Umwandlung des Asarylaldehyds in ein Triphenylmethanderivat.

[Mitteilung a. d. Chemischen Laboratorium d. Kgl. F.-J.-Universität zu Kolozsvár.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor einigen Jahren haben wir in diesen Berichten [1]), sowie auf der 80-sten Versammlung der deutschen Naturforscher und Ärzte in Cöln [2]) darauf hingewiesen, daß der Asarylaldehyd — abweichend von den anderen Aldehyden — mit Organomagnesiumverbindungen nicht normal reagiert. In letzter Zeit haben wir gefunden, daß der Asarylaldehyd sich nicht nur gegen das Grignardsche Reagens, sondern auch in anderen Fällen anomal verhält. Durch ein einfaches Verfahren — durch Erwärmen mit Salzsäure nämlich — kann der Asarylaldehyd in eine Verbindung übergeführt werden, deren Analoga — unseren Kenntnissen nach — aus anderen Aldehyden — unter gleichen Verhältnissen — nicht erhältlich sind.

Nonamethoxy-triphenylmethan.

Werden zum Beispiel 5 g Asarylaldehyd mit 15 ccm 25-prozentig. Salzsäure auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erwärmt, so nimmt

[1]) Diese Berichte **39**, 1218 [1906].
[2]) Chem.-Ztg. **1908**, 956; Chem. Zentralbl. **1909**, II, 1329.

das Reaktionsgemisch anfangs grünliche, später eine schöne tiefblaue Färbung an, und gegen Ende der Operation — was gewöhnlich nach drei Stunden der Fall ist — erstarrt das Ganze zu einer schmutzig dunkelbraunen, zusammenhängenden, krystallinischen Masse. — Nach dem Abkühlen und Absaugen der Salzsäure bleibt ein krystallinisches, mit einem amorphen braunen Körper durchsetztes Produkt zurück, von welchem die Krystalle durch verdünnte Lauge größtenteils getrennt werden können. Schließlich werden die Krystalle mit Alkohol gewaschen und aus siedendem Eisessig, nachher aus heißem Alkohol, mehrmals umkrystallisiert.

Die ganz reine Verbindung bildet schneeweiße Krystalle, welche in verdünnten Laugen oder Säuren gar nicht, in Benzol, Chloroform äußerst leicht, in Alkohol und Eisessig gut löslich sind. — Von konzentrierter Schwefelsäure werden sie mit prachtvoller blauvioletter Farbe aufgenommen. — Nach längerem Aufbewahren im Chlorcalcium-Exsiccator färben sich die Krystalle an der Oberfläche schwach gelb. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 3 g. Schmp. 184.5°.

Den Analysen, Molekulargewicht- und Methoxylbestimmungen nach hat die Verbindung die empirische Formel $C_{28}H_{34}O_9$ und 9 Methoxylgruppen. Demnach entsteht die Verbindung aus drei Molekülen Asarylaldehyd, unter Austritt von einem Molekül Kohlensäure und einem Molekül H.COH, ohne daß eine Abspaltung von Methoxylgruppen stattgefunden hätte. Die Bildung der Kohlensäure ist bei der Reaktion leicht nachweisbar, während der Formaldehyd — höchst wahrscheinlich — von den in erheblicher Menge entstandenen harzigen Produkten zurückgehalten wird.

0.1978 g Sbst.: 0.4725 g CO_2, 0.1201 g H_2O. — 0.1965 g Sbst.: 0.4716 g CO_2, 0.1146 g H_2O. — 0.1910 g Sbst.: 0.4564 g CO_2, 0.1171 g H_2O.

$C_{28}H_{34}O_9$. Ber. C 65.36, H 6.61.
Gef. » 65.14, 65.45, 65.16, » 6.74, 6.48, 6.81.

Das Molekulargewicht wurde auf kryoskopischem Wege nach Beckmann bestimmt.

Lösungsmittel Urethan.

Sbst.: 0.2415 g, Urethan: 19.06 g, Depr. 0.115°.
» 0.4117 » » 18.87 » » 0.205°.
» 0.3058 » » 21.95 » » 0.15°.

Lösungsmittel Benzol.

Sbst.: 0.3827 g, Benzol: 19.95 g, Depr. 0.195°.

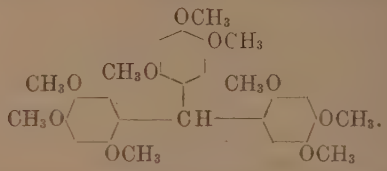
$C_{28}H_{34}O_9$. Ber. Mol.-Gew. 514. Gef. Mol.-Gew. 555, 532, 465, 493.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0.1886 g Sbst.: 0.7732 g AgJ — 0.1913 g Sbst.: 0.7835 g AgJ. — 0.2084 g Sbst.: 0.8560 g AgJ.

Ber. OCH_3 54.28. Gef. OCH_3 54.08, 54.03, 54.18[1]).

Die obigen Analysenzahlen, ferner die weiter unten beschriebenen Eigenschaften dieses Körpers, berechtigen uns zu der Annahme, daß in dieser Verbindung drei Oxyhydrochinon-trimethyläther-Moleküle mit einem Methan-Kohlenstoff vereinigt sind. Der Körper muß also ein Triphenylmethan-Derivat sein und zwar das Nonamethoxytriphenylmethan von der folgenden Konstitutionsformel:



Mit dieser Formel stehen die folgenden Spaltungsprodukte und Derivate im Einklange.

Trimethoxy-nitrobenzol.

Läßt man in eine Eisessiglösung dieses Triphenylmethan-Derivates konzentrierte Salpetersäure langsam eintropfen, so wird die Lösung zuerst intensiv blau, dann dunkelviolett, nach einigen Sekunden hellgelb, und es scheiden sich nach einigem Stehen, besonders schnell beim Reiben die Krystalle des 1.2.5-Trimethoxy-4-nitro-benzols aus (Schmp. 130°). Dieser Nitrokörper ist vollständig identisch mit der Verbindung, welche wir durch Nitrieren der Asaronsäure erhielten[2]).

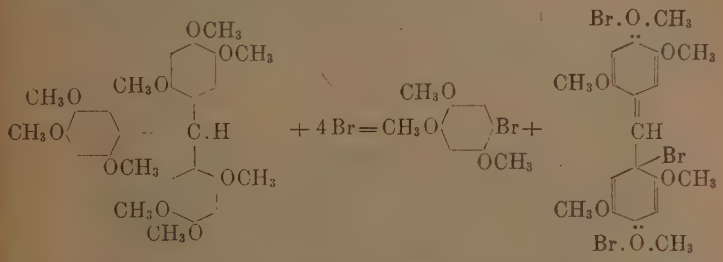
Einwirkung von Brom auf Nonamethoxy-triphenylmethan. Tribrom-Additionsprodukt des Hexamethoxy-diphenylmethans und Trimethoxy-brombenzol; Spaltungsprodukte des ersteren.

Interessanter noch ist das Verhalten dieses Triphenylmethankörpers gegen Brom. Er hat nämlich die Fähigkeit, sich mit Brom

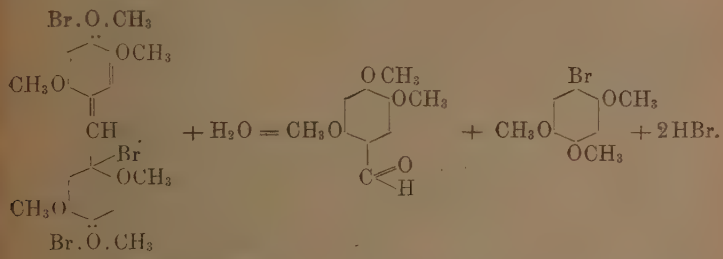
[1]) Wie bekannt, wird bei Verbrennungen von viel Methoxyl-Gruppen enthaltenden Verbindungen, zur Erreichung genauer Resultate, die größte Vorsicht erheischt. Unseren Erfahrungen nach ist das Hauptaugenmerk auf die Erzielung einer möglichst gleichmäßigen und hohen Temperatur der Verbrennungsröhre zu richten, was — insbesondere den oberen Teil der Röhre betreffend — in den gewöhnlichen, mit Gas geheizten Verbrennungsöfen nur schwer gelingt, während die elektrischen Öfen ein viel gleichmäßigeres Erhitzen erlauben und daher den Gasöfen in ähnlichen Fällen vorzuziehen sind.

[2]) Diese Berichte **39**, 3679 [1906].

unter Abspaltung von 1 Mol. Trimethoxybrombenzol zu einem tiefdunkel blauvioletten Additionsprodukte zu vereinigen. Dieses dunkelblauviolette Produkt konnte in krystallisierter und analysierbarer Form isoliert werden. Die Analysen führten zu dem Resultat, daß in diesem Körper ein Hexamethoxy-diphenylmethan-Derivat vorliegt, an welches drei Atome Brom angelagert sind. Die Konstitution dieser salzartigen Additionsverbindung läßt sich durch die — wie aus dem Folgenden ersichtlich, nicht unwahrscheinliche — Annahme einer Umwandlung der Benzolkerne in die chinoide Form erklären und in folgender Weise veranschaulichen:



Zugunsten dieser Auffassung spricht der Umstand, daß diese Additionsverbindung durch Wasser unter Entfärbung in Asarylaldehyd und Trimethoxybrombenzol zerfällt:



Dieses außergewöhnliche Verhalten eines Triphenylmethan-Körpers, daß nämlich die drei Phenylreste am Methan-Kohlenstoff so locker sitzen, wird wohl dadurch begründet sein, daß durch die zum Verknüpfungspunkte in *ortho*-Stellung befindlichen Methoxylgruppen eine sterische Behinderung veranlaßt wird.

Zur Darstellung des Brom-Additionsprodukts löst man 4 g von dem Triphenylmethan-Derivat in 130 g Benzol und gibt 1 ccm Brom, in 20 ccm Benzol gelöst, tropfenweise unter Umschütteln und etwas Abkühlen zu. Man bemerkt schon beim ersten Tropfen eine intensiv

grünlich-blaue Färbung, die bald in dunkelblau-violett übergeht, und nach dem Hinzufügen noch einer kleinen Portion der angegebenen Brommenge beginnt die Ausscheidung der Additionsverbindung. — Sobald die ganze Menge Brom hinzugegeben ist, wird das Benzol von der in sehr feinen Schuppen ausgeschiedenen Additionsverbindung rasch abgesaugt, mit Benzol gewaschen und über Ätzkali im Vakuum getrocknet. Die Krystalle besitzen eine dunkel blauviolette Farbe und zeigen beim Zusammendrücken Metallglanz; sie lassen sich auch einige Tage lang unverändert aufbewahren.

0.2201 g Sbst.: 0.3102 g CO_2, 0.0800 g H_2O. — 0.2205 g Sbst.: 0.3165 g CO_2, 0.0900 g H_2O. — 0.2121 g Sbst.: 0.3038 g CO_2, 0.0836 g H_2O. — 0.2611 g Sbst.: 0.2495 g AgBr. — 0.3469 g Sbst.: 0.3322 g AgBr. — 0.2955 g Sbst.: 0.2817 g AgBr.

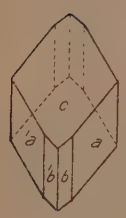
$C_{19}H_{23}O_6Br_3$.
Ber. C 38.84, H 3.93, Br 40.88.
Gef. » 38.43, 39.14, 39.06, » 4.03, 4.53, 4.37, » 40.67, 40.74, 40.56.

Läßt man die von diesem Additionsprodukt abgesaugte Benzollösung vollständig abdunsten, so bleiben gut ausgebildete, grünlichbraune Krystalle zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol farblos werden. Schmp. 54.5°.

Den Analysen nach ist diese Verbindung das 1.2.5-Trimethoxy-4-brom-benzol.

0.2304 g Sbst.: 0.3692 g CO_2, 0.0956 g H_2O. — 0.2175 g Sbst.: 0.3472 g CO_2, 0.0934 g H_2O. — 0.2220 g Sbst.: 0.1695 g AgBr. — 0.2240 g Sbst.: 0.1705 g AgBr.

$C_9H_{11}O_3Br$. Ber. C 43.75, H 4.45, Br 32.38.
Gef. » 43.70, 43.53, » 4.61, 4.77, » 32.48, 32.39.



Hr. Doktorand Johann Bodnár hatte die Freundlichkeit, die folgenden krystallographischen Messungen an den wohlausgebildeten Krystallen des Trimethoxybrombenzols auszuführen. Seinen Bestimmungen zufolge krystallisiert diese Verbindung im monoklinen System.

'a ∧ a = 113° 38'	c = 001 . . . (0 P)
'a ∧ 'b = 19° 41'	a = 120 . . . (∞ P 2)
β = 50° 56'	b = 110 . . . (∞ P)
a : b = 0.97506 : 1	

Das Hauptprisma ist nicht an jedem Krystalle gut ausgebildet

Wir halten es nicht für überflüssig, zu bemerken, daß diese Reaktion, nämlich die Spaltung des Triphenylmethan-Derivats durch Brom in die angeführten zwei Körper schon bei Anwendung von geringen Mengen Brom beginnt.

Trimethoxy-brom-benzol aus Asaronsäure.

Man kann dieses letztere Bromprodukt noch leichter und mit quantitativer Ausbeute aus der Asaronsäure erhalten.

Zu seiner Gewinnung löst man 12 g Asaronsäure in ca. 70 ccm Eisessig und versetzt diese Lösung — unter fortwährender Abkühlung — tropfenweise mit einem Gemisch von 3 ccm Brom und 25 ccm Eisessig, was eine rasch zunehmende Dunkelung der Flüssigkeit und Entwicklung von Kohlensäure verursacht. — Zum Schluß wird das ganze Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und vorsichtig mit Sodalösung neutralisiert, wobei sich das Trimethoxybrombenzol in kleinen, weißen Krystallen ausscheidet. Zur Analyse wurde es ebenfalls aus Alkohol umkrystallisiert, aus welchem es in sehr schön ausgebildeten Rhomben gewonnen werden kann. — Der Schmp. (54.5°) hat sich auch bei der Mischprobe nicht veränderet.

Trimethoxy-brom-benzol aus Oxyhydrochinon-trimethyläther.

Wie wir gefunden haben, kann das im Oxyhydrochinon-trimethyläther zu einer Methoxygruppe in *para*-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch Brom leicht ersetzt werden. Wir konnten aus dem Oxyhydrochinon-trimethyläther — gleichfalls in Eisessiglösung — ein mit dem beschriebenen vollkommen identisches Trimethoxybrombenzol in sehr guter Ausbeute erhalten. Schmp. 54.5°.

Brom-Additionsprodukt des Trimethoxy-brom-benzols.

Bei der weiteren Einwirkung von Brom auf diese Verbindung bildet sich auch ein Brom-Additionsprodukt. — Dieser Körper ist erhältlich, indem man auf eine Lösung des Monobrom-oxyhydrochinon-trimethyläthers in Benzol mit überschüssigem Brom einwirkt. Die ausgeschiedenen dunkelblauen, glänzenden Krystalle werden möglichst schnell von der Flüssigkeit getrennt und im Vakuum getrocknet. Sie lassen sich nicht einmal kurze Zeit unverändert aufbewahren und entwickeln schon nach raschem Trocknen im Vakuum, an die Luft gebracht, Nebel von Bromwasserstoff. Dennoch haben wir mit einem frisch bereiteten Präparat eine Brombestimmung ausführen können. — Die annähernden Zahlen lassen vermuten, daß das Trimethoxybrombenzol nur ein Bromatom aufgenommen hat.

0.2490 g Sbst.: 0.2768 g AgBr.

$C_9H_{11}O_3Br_2$. Ber. Br 48.90. Gef. Br 47.30.

Behandelt man dieses Additionsprodukt mit Wasser, so bildet sich das Trimethoxybrombenzol unverändert zurück.

Trimethoxy-dibrom-benzol.

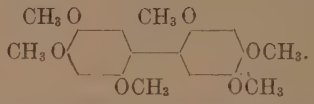
Fügt man zu einer Lösung des Trimethoxybrombenzols in Benzol so viel Brom, bis das anfangs ausgeschiedene Additionsprodukt wieder in Lösung gegangen ist, so entsteht ein Trimethoxydibrombenzol. — Zur Reinigung dieses Körpers wurde die benzolische Lösung mehrmals mit Sodalösung ausgeschüttelt, von der wäßrigen Schicht getrennt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Benzols blieben schöne, lange, weiße Nadeln zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 61° schmolzen. Die Krystalle werden von konzentrierter Schwefelsäure nur schwach gefärbt.

0.2139 g Sbst.: 0.2586 g CO_2, 0.0584 g H_2O. — 0.2197 g Sbst.: 0.2555 g AgBr. — 0.2535 g Sbst.: 0.2945 g AgBr.

$C_9H_{10}O_3Br_2$. Ber. C 33.12, H 3.06, Br 49.07.
Gef. » 32.97, » 3.03, » 49.21, 49.20.

2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-diphenyl.

Das 1.2.5-Trimethoxy-4-brom-benzol liefert beim Erwärmen mit Kupfer nach der Methode von Ullmann das 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-diphenyl:



Um diese Verbindung darzustellen, haben wir das Trimethoxy-brombenzol in einem Paraffinbade auf 250° erhitzt und dann das gleiche Gewicht von fein verteiltem Kupfer eingetragen. Die Temperatur wurde langsam bis auf 270° gesteigert und eine Viertelstunde lang auf dieser Höhe erhalten. Das Kupfer verliert seinen Glanz, und die Masse wird teilweise fest. Nach dem Erkalten zieht man die neue Verbindung mit vielem heißen Alkohol aus und konzentriert dann die Lösung. Das ausgeschiedene Rohprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 180°. Die Krystalle werden beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure schmutzig-grün gefärbt.

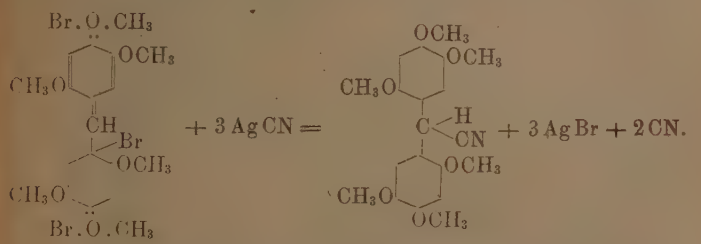
0.2044 g Sbst.: 0.4837 g CO_2, 0.1213 g H_2O. — Methoxylbestimmung nach Zeisel: 0.2084 g Sbst.: 0.8712 g AgJ. — 0.2302 g Sbst.: 0.9675 g AgJ.

$C_{18}H_{22}O_6$. Ber. C 64.67, H 6.58, OCH_3 55.68.
Gef. » 64.53, » 6.59, » 55.14, 55.44.

Das Hexamethoxy-diphenyl liefert wie die oben beschriebene Trimethoxybromverbindung mit Brom auch ein sehr unbeständiges, dunkel grünlichblaues, nicht analysierbares Additionsprodukt.

2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-diphenylacetonitril.

In dem Additionsprodukt des Hexamethoxy-diphenylmethans können die Bromatome mittels Cyansilber eliminiert und ein Bromatom durch die Cyangruppe ersetzt werden, ohne daß eine Spaltung des Moleküls stattfindet. Es bildet sich Hexamethoxy-diphenylacetonitril nach der folgenden Gleichung:



Zum Studium des Verlaufs dieser Reaktion wurde das frisch bereitete Additionsprodukt des Hexamethoxy-diphenylmethans in Benzol suspendiert und mit der zehnfachen Menge an fein verteiltem Cyansilber gemischt. Nach einigem Stehen ist der blauviolette, unlösliche Teil hell blaugrau geworden und das vorher suspendierte Salz mit schwach gelber Farbe vollständig in Lösung gegangen. Nach dem Abfiltrieren des aus Cyansilber und Bromsilber bestehenden Gemisches und Verdunsten des Benzols blieb eine durchsichtige, gelbe Masse zurück, aus welcher sich nach dem Behandeln mit Alkohol feine Kryställchen ausschieden. Aus Alkohol wird das Produkt in schönen, kleinen, weißen Blättchen erhalten, die bei 155° schmelzen.

0.2047 g Sbst.: 0.4794 g CO_2, 0.1112 g H_2O. — 0.1743 g Sbst.: 6.5 ccm N (21°, 722 mm). — 0.2294 g Sbst.: 8.5 ccm N (22°, 726 mm).

$C_{20}H_{23}O_6N$. Ber. C 64.34, H 6.16, N 3.84.
Gef. » 63,87, » 6.03, » 4.02, 4.00.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0.2486 g Sbst.: 0.9315 g AgJ.
Ber. OCH_3 49.86. Gef. OCH_3 49.42.

Einwirkung von Salzsäure auf Nonamethoxy-triphenylmethan.

Das Nonamethoxy-triphenylmethan wird nicht nur durch Brom, sondern auch durch Salzsäure angegriffen. Während jedoch das Nonamethoxy-triphenylmethan in Benzollösung unter Aufnahme von 3 Atomen Brom in zwei verschiedene Bromverbindungen gespalten wird, konnten wir bei der Einwirkung von Salzsäure nur zu einem Additionsprodukt gelangen, welches sich bei einstündiger Behandlung der Lösung des

Ausgangskörpers in Benzol mit Salzsäuregas in tiefblauen, klumpig zusammenhängenden Krystallen ausscheidet. In der von diesem Körper abfiltrierten Lösung konnte in keinem Falle ein weiteres Chlorderivat aufgefunden werden. Wir erhielten daraus immer nur einen gewissen Teil an unveränderter Muttersubstanz zurück.

Daß wir es in der mit Salzsäure gewonnenen Verbindung mit einem Additionsprodukt, höchstwahrscheinlich einem Oxoniumsalz, zu tun haben, geht daraus hervor, daß der neue Körper seine dunkelblaue Farbe bei Berührung mit Wasser sofort verliert und in eine weiße, flockige Substanz übergeht, welche, aus Alkohol krystallisiert, bei 115—116° schmilzt, also mit der Ausgangssubstanz nicht identisch ist. — Sie zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure eine prachtvolle blaue Färbung.

Die nähere Untersuchung dieser Verbindung steht noch aus.

Kolozsvár, September 1910.

431. C. Paal und Christian Hohenegger: Über die Adsorption des Acetylens durch kolloidales Palladium.

[Mitteilung aus dem Pharmaz.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Palladochlorid erhielt Makowka[1]) einen als Palladium-acetylen bezeichneten Niederschlag C_4H_5OClPd, der jedoch, wie schon aus seiner Zusammensetzung hervorgeht, keineswegs eine einfache Vereinigung des Palladiums mit Acetylen darstellt, sondern nach Makowkas Untersuchung als Pallado-chlor-butyraldehyd: $CH_3.\underset{\underset{Pd}{\smile}}{CH—CCl}.C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}$, aufzufassen ist.

Über das Verhalten des elementaren Palladiums gegen Acetylen ist dagegen unseres Wissens nichts bekannt. Als wir im Anschluß an verschiedene, zum Teil schon mitgeteilte Versuche über die Hydrogenisation ungesättigter, organischer Verbindungen[2]) mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff auch das Acetylen der katalytischen Reduktion unterwarfen, worüber später berichtet werden

---

[1]) Diese Berichte **41**, 824 [1908].

[2]) Diese Berichte **38**, 1406 [1905]; **40**, 2209 [1907]; **41**, 2273, 2282 [1908]; **42**, 1541, 1553, 2239, 3930 [1909]; **43**, 243 [1910].

soll, beobachteten wir, daß das nach Paal und Amberger[1]) dargestellte kolloidale Palladium als flüssiges Hydrosol große Mengen von Acetylen aufzunehmen vermag. Die Adsorptionsfähigkeit des kolloidalen Palladiums für Acetylen übertrifft sogar noch beträchtlich das von Paal und Gerum[2]) bestimmte Aufnahmevermögen dieses Metalls im Hydrosol-Zustand für Wasserstoff.

Die Versuche zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens der flüssigen Palladiumhydrosole für Acetylen geschah in derselben Art, wie von Paal und Gerum die Adsorption des Wasserstoffs durch Palladiumhydrosol ermittelt worden war (loc. cit.).

Wie der Wasserstoff, so wird auch das Acetylen vom Palladiumhydrosol anfangs rasch adsorbiert. Während aber die Löslichkeit des ersteren Gases in Wasser und wäßrigen Lösungen so gering ist, daß sie keinen nennenswerten Einfluß auf den Gang der Adsorption auszuüben vermag, wird das Acetylen nicht nur vom Palladium adsorbiert, sondern auch von dem als Lösungsmittel für das Kolloid dienenden Wasser reichlich gelöst. Bei Zimmertemperatur (15—20°) löst reines Wasser ein ihm gleiches Volumen Acetylen. Wir haben bei unseren Bestimmungen von der Gesamtmenge des vom Palladiumhydrosol aufgenommenen Acetylens einen dem Volumen der angewandten Palladiumlösung gleichen Betrag in Abzug gebracht und nur den Rest als vom Palladium adsorbiert angesehen. Da aber bekanntlich wäßrige Lösungen, sofern die darin gelösten Substanzen gegen das zu lösende Gas chemisch indifferent sind, in der Regel ein geringeres Lösungsvermögen zeigen als reines Wasser, und da bei unseren Versuchen die Adsorptionsverbindung des kolloidalen Palladiums mit protalbinsaurem Natrium (loc. cit.) verwendet wurde, so werden die damit hergestellten wäßrigen Lösungen voraussichtlich weniger Acetylen lösen als die gleiche Menge reines Wasser. Die von uns ermittelten Werte für das Adsorptionsvermögen des kolloidalen Palladiums gegen Acetylen sind daher sicher eher zu niedrig als zu hoch. Genauere Werte werden sich erzielen lassen, wenn die Löslichkeit des Acetylens in wäßrigen Lösungen von protalbinsaurem Natrium in den bei unseren Versuchen angewandten Konzentrationen der flüssigen Palladiumsole bestimmt sein wird, was noch geschehen soll.

Während die Adsorption des Wasserstoffs durch Palladiumhydrosol nach den Versuchen von Paal und Gerum (loc. cit.) spätestens nach 40 Stunden beendigt ist, dauert dieser Vorgang beim Acetylen

[1]) Diese Berichte **37**, 124 [1904]; **38**, 1398 [1905].
[2]) Diese Berichte **41**, 805 [1908].

mehrere Tage. Wenn die Adsorption des Acetylens bei Zimmertemperatur zu Ende ist, werden unter dem Einfluß von Wärme (40—70°) und geringem Druck neue Mengen des Gases von Palladium aufgenommen, die auch nach Herstellung der ursprünglichen Temperatur- und Druckverhältnisse vom Metall nicht mehr abgegeben werden. Eine Erklärung für dieses auffallende Verhalten fand sich in der Beobachtung, daß das Acetylen vom kolloidalen Palladium nicht nur adsorbiert, sondern zum Teil in flüchtige und nicht flüchtige, flüssige und feste Polymerisations- oder Kondensationsprodukte umgewandelt wird. Dieser Vorgang vollzieht sich nur langsam und wird offenbar durch Wärme und Druck befördert. Ist ein Teil des adsorbierten Acetylens kondensiert, so werden neue Mengen des Gases wieder vom Metall aufgenommen, bis schließlich ein Endzustand erreicht ist.

Was die vorerwähnten, infolge von Verdichtung des Acetylens auf dem Palladium entstandenen Umwandlungsprodukte betrifft, so konnten sie bis jetzt nur in einer zur Untersuchung ganz unzureichenden Menge teils durch Destillation mit Wasserdampf, teils durch Ausschütteln mit Äther erhalten werden. Ob aus dem adsorbierten Acetylen auch gasförmige Umwandlungsprodukte entstehen, bleibt noch zu untersuchen.

Läßt man die mit Acetylen beladenen Palladiumhydrosole an der Luft stehen, so geben sie, besonders rasch in der Wärme, das adsorbierte, chemisch nicht veränderte Acetylen wieder ab. Werden diese Palladiumsole dann wieder in eine Acetylen-Atmosphäre gebracht, so adsorbieren sie nur mehr wenig Gas. Diese Schwächung des Adsorptionsvermögens der Palladiumsole ist jedenfalls auf die festen, nicht flüchtigen, aus dem adsorbierten Acetylen entstandenen Umwandlungsprodukte zurückzuführen, welche die Palladiumpartikelchen einhüllen. Selbst wenn das mit Acetylen beladene Palladiumsol behufs Entfernung der Acetylen-Kondensationsprodukte erwärmt, mit Äther ausgeschüttelt und dann angesäuert wird, wobei die Adsorptionsverbindung des festen Palladiumsols mit freier Protalbinsäure ausfällt, so zeigt diese Fällung, wenn sie durch etwas Natronlauge enthaltendes Wasser wieder in das flüssige Sol verwandelt wird, für Acetylen nur mehr geringe Adsorptionsfähigkeit.

In Analogie mit dem auf Palladium verdichteten und dadurch reaktionsfähig gewordenen Wasserstoff zeigt auch das adsorbierte Acetylen erhöhte Reaktionsfähigkeit, wie aus der Entstehung der vorerwähnten Umwandlungsprodukte hervorgeht. Ob diese Substanzen ausschließlich durch Polymerisation entstehen, oder ob daran auch das

vorhandene Wasser beteiligt ist, konnte bis jetzt aus Mangel an zur Analyse hinreichenden Mengen dieser Produkte nicht entschieden werden.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß es auf diesem Wege gelingen wird, das Acetylen mit anderen reaktionsfähigen Verbindungen zu kondensieren.

Adsorptionsversuche in der Gasbürette.

I. Dieser und die beiden folgenden Versuche wurden in einer Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbürette unter Anwendung eines nach Paal-Amberger (l. c.) dargestellten, 53.6 % Palladium enthaltenden Präparats ausgeführt. Vor jedem Versuch wurde die Bürette ein- bis zweimal mit Acetylen ausgespült. Das aus Calciumcarbid entwickelte Acetylen wurde durch Waschen mit einer Schwefelsäure enthaltenden Kupfersulfatlösung gereinigt. Bezüglich der Details der Versuchsausführung verweisen wir auf die schon erwähnte Mitteilung von Paal und Gerum (S. 808).

Die Gasbürette enthielt zu Anfang des Versuchs 30 ccm 96-proz. Acetylen. In die Bürette wurden dann 0.0932 g des kolloidalen Palladiums (= 0.05 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst, unter Vermeidung des Luftzutritts eingesaugt. Lösung und Adsorption des Gases begannen schon während des Einsaugens. Die Bürette wurde dann annähernd horizontal gelegt und geschüttelt, zeitweilig unter Druck. Nach 145 Minuten war das Gasvolumen anscheinend konstant.

Bringt man von den angewandten 30 ccm Acetylen 10 ccm für die Löslichkeit des Gases in der wäßrigen Palladiumlösung in Abzug, so bleiben als Anfangsvolum 20 ccm Gas (16°, 734 mm) = 17.9 ccm (0°, 760 mm). Das Endvolumen betrug 12.2 ccm = 10.9 ccm (0°, 760 mm). Es wurden somit 7 ccm = 0.0081854 g Acetylen adsorbiert.

II. Angewandt 0.1864 g kolloid. Pd (= 0.1 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst. Die Gasbürette enthielt 40 ccm 97-proz. Acetylen. Von Zeit zu Zeit wurde die Bürette geschüttelt.

Zeit in Minuten	1	2	3	4	6	11	18	109
Adsorb. C_2H_2 in ccm[1]) . .	13.4	17.6	19.4	20.4	21.4	21.8	23.2	25
Zeit in Minuten	119	924	1254	1714	2454	2844	3500	
Adsorb. C_2H_2 in ccm[1]) . .	25.6	29.4	32	33.6	34.2	35.6	36.6	

Nach fast $2^1/_2$-tägiger Versuchsdauer waren noch 3.4 ccm Gas unabsorbiert. Auf Normalvolumina reduziert, ergeben sich folgende Werte: Anfangsvolum 40 ccm, davon abgezogen 10 ccm in Lösung gegangenes Acetylen = 30 ccm (18°, 734 mm) = 26.52 ccm (0°, 760 mm), Endvolumen 3.4 ccm

[1]) Die einzelnen, in der obigen Zahlenreihe angegebenen Volumina des gelösten und adsorbierten Gases sind in diesem und soweit solche Volumina in den folgenden Versuchen angegeben sind, nicht auf Normalvolumina reduziert. Dies geschieht nur für die Anfangs- und Endvolumina.

(15°, 738 mm) = 3.0 ccm (0°, 760 mm), somit adsorbiert 23.52 ccm Acetylen. Es wurden dann nochmals 15 ccm Acetylen in die Bürette gegeben, worauf innerhalb von weiteren 3 Tagen noch 3 ccm Gas (unkorrig.) verschwanden. Anfangsvolumen 18.4 ccm (17.5°, 738 mm) = 16.46 ccm (Norm.-Vol.). Endvolumen 15.4 ccm (18°, 733 mm) = 13.6 ccm (Norm.-Vol.), somit adsorbiert 2.86 ccm C_2H_2. In $5^1/_2$ Tagen sind also von 0.1 g Pd 23.52 + 2.86 = 26.38 ccm = 0.030847 g Acetylen aufgenommen worden.

IIIa. Die unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid dargestellten Palladiumpräparate nehmen im Laufe der Zeit sowohl in Lösung als auch in festem Zustande etwas Sauerstoff aus der Luft auf[1]). Um zu prüfen, ob ein Gehalt des Palladiums an Sauerstoff auf den Gang der Acetylen-Adsorption von Einfluß sei, haben wir das Palladiumhydrosol vor dem Versuch einige Zeit in der Gasbürette mit Wasserstoff behandelt.

0.2796 g kolloid. Pd (= 0.15 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst, wurden in die Wasserstoff enthaltende Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) eingesaugt. Nach 5 Stunden waren 19.2 ccm Wasserstoff (14°, 739 mm) = 17.1 ccm (Norm.-Vol.) verschwunden, die teils zur Umwandlung des vom Palladium aufgenommenen und des im Lösungsmittel vorhandenen Luftsauerstoffs in Wasser gedient hatten, teils vom Palladium als Palladiumwasserstoff adsorbiert worden waren. Der überschüssige Wasserstoff wurde hierauf aus der Bürette herausgedrückt und, um möglichst auch einen Teil des adsorbierten Wasserstoffs zu entfernen, durch Senken des Niveaurohres in der Bürette Barometerleere hergestellt. Durch viermaliges Evakuieren gelang es, eine kleine Menge des adsorbierten Wasserstoffs — 1.4 ccm (14°, 739 mm) — zu beseitigen. Nun wurden 60 ccm 98-proz. Acetylen eingeführt und die horizontal gelegte Bürette unter zeitweiligem Schütteln 95.5 Stunden sich selbst überlassen.

Anfangsvolumen 60 — 10 = 50 ccm (14°, 737 mm) = 45.4 ccm (0°, 760 mm). Endvolumen 5.4 ccm (18°, 737 mm) = 4.8 ccm (0°, 760 mm). Adsorbiert 40.6 ccm = 0.047475 g Acetylen.

IIIb. Da in der mit dem Acetylen in Berührung gebrachten Palladiumlösung infolge der vorangehenden Behandlung mit Wasserstoff das Metall als Palladiumwasserstoff-Hydrosol vorhanden war, so mußte ein dem Wasserstoffgehalt entsprechender Teil des Acetylens zu Äthylen, teilweise vielleicht auch zu Äthan reduziert worden sein. Da diese Gase sich in Wasser weit weniger als Acetylen lösen, so waren sie hauptsächlich im Gasrest vorhanden. Nachdem dieser entfernt worden war, haben wir nochmals Acetylen eingeführt, um zu prüfen, ob das Palladium schon mit dem Gas gesättigt sei. Tatsächlich fand noch geringe Adsorption statt. Die Einwirkung dauerte 110 Stdn. Anfangsvolumen = 40 ccm (18°, 737 mm) = 35.52 ccm (0°, 760 mm). Endvolumen = 30.8 ccm (18°, 727 mm) = 27.6 ccm (0°, 760 mm). Es waren somit noch weitere 7.9 ccm, im ganzen also 48.5 ccm = 0.05671 g Acetylen vom Palladium adsorbiert worden.

[1]) Diese Berichte **38**, 1405 [1905].

Nach beendigtem Versuch wurde die Palladiumacetylenlösung mehrmals mit wenig Äther ausgeschüttelt und der Äther bei Zimmertemperatur verdunstet. Es blieb eine kleine Menge eines halbfesten, gelblichen, amorphen Rückstandes von eigenartigem, an ungesättigte Kohlenwasserstoffe erinnerndem Geruch. Nach längerem Stehen verschwand der Geruch, der offenbar einem schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtigen Körper angehörte. Der geruchlose, etwas fester gewordene Rückstand löste sich leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Wasser.

Adsorptionsversuche im Schüttelrohr[1]).

Die Anwendung des »Schüttelrohrs«, das von Paal und Gerum (l. c.) zur Bestimmung des vom Palladium-Sol und -Schwarz adsorbierten Wasserstoffs benutzt worden war und das sich in der Folge auch bei der katalytischen Hydrogenisation organischer Verbindungen bewährte (l. c.), ermöglichte uns, die Adsorption des Acetylens durch Palladiumsol unter gleichzeitiger Einwirkung von Druck und Wärme messend zu verfolgen.

Für die Versuche wurde das Schüttelrohr mit Wasser gefüllt, dieses durch gereinigtes Acetylen verdrängt und dann längere Zeit das Gas durchgeleitet, die beiden Hähne geschlossen und das Rohr mit der Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) verbunden, die ebenfalls gereinigtes Acetylen enthielt. Nachdem der Hahn der Gasbürette und der zu dieser führende Hahn des Schüttelrohres geöffnet worden waren, wurde das Gasvolumen in der Bürette abgelesen, hierauf durch Senken des Niveaurohres ein schwaches Vakuum hergestellt und die Palladiumlösung in das Schüttelrohr eingesaugt. Adsorption und Lösung des Acetylens begannen sofort. Von Zeit zu Zeit wurde die Abnahme des Gases an der Bürette abgelesen. War der Inhalt einer Bürette verbraucht, so wurde eine neue angesetzt. Wenn bei gewöhnlicher Temperatur und Druck und beim Schütteln[2]) keine Aufnahme von Gas mehr stattfand, so wurde unter gelindem Druck und Wärme weiter geschüttelt. Das Erwärmen geschah durch eine kleine, unter dem Schüttelrohr aufgestellte Flamme. Die Temperatur betrug höchstens 60—70°.

IVa. Angewandt 0.2796 g kolloidales Palladium (= 0.15 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst. Das Acetylen war 98-prozentig. Lösung und Adsorption gingen anfangs unter Schütteln rasch, allmählich langsamer vor sich, schließlich trat nur unter Einwirkung von Druck und Wärme Adsorption ein.

Zeit in Minuten:	2	4	8	13	20	30	40	100	205.
Acetylen in ccm:	20.8	25.6	29.2	30.6	33.4	35	36.8	38	41.4.

[1]) Diese Berichte **41**, 813 [1908].

[2]) Zum Zweck des Schüttelns war das Rohr mit einer Hugershoffschen Schüttelvorrichtung verbunden.

Der Versuch dauerte 188 Stunden. Anfangsvolumen 80 — 10 = 70 ccm (17.5°, 739 mm) = 62 65 ccm (0°, 760 mm), Endvolumen 3.4 ccm (16°, 739 mm) = 3.0 ccm (0°, 760 mm), somit vom Palladium adsorbiert 59.65 ccm = 0.06973 g Acetylen.

IVb. Nach dem Versuch wurde das Palladiumsol aus dem Schüttelrohr herausgespült, zur Vertreibung des Acetylens und flüchtiger Kondensationsprodukte kurze Zeit gekocht, nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, die ausfallende Adsorptionsverbindung von festem Palladiumsol und freier Protalbinsäure ausgewaschen, in wenig Wasser suspendiert und durch ein paar Tropfen verdünnter Natronlauge wieder in kolloidale Lösung gebracht. Die auf 10 ccm verdünnte Lösung haben wir dann in der Gasbürette mit Acetylen behandelt, um zu prüfen, ob das Adsorptionsvermögen des Palladiums für das Gas durch den vorhergehenden Versuch irgendwie beeinflußt worden sei.

Nach Abzug von 10 ccm für das in Lösung gegangene Acetylen betrug die Menge des adsorbierten Gases nur 7.32 ccm (0°, 760 mm).

Die Adsorptionsfähigkeit des kolloidalen Palladiums war also durch den vorhergehenden Versuch sehr herabgesetzt worden, jedenfalls infolge von Umhüllung der Palladiumpartikelchen durch die aus dem Acetylen entstandenen, nicht flüchtigen Kondensationsprodukte.

V. Um die Menge der während der Adsorption entstandenen, nicht flüchtigen Kondensationsprodukte zu bestimmen, haben wir wieder 0.2796 g kolloidales Palladium (= 0.15 g Pd) im Schüttelrohr während 40 Stunden unter zeitweiligem Schütteln und schwachem Druck, aber ohne Anwendung von Wärme, mit Acetylen behandelt.

Die Menge des adsorbierten Acetylens betrug 51.4 ccm (0°, 760 mm) = 0.0601 g.

Der Inhalt des Schüttelrohrs wurde dann quantitativ in eine gewogene Platinschale gebracht, die Lösung bei gelinder Wärme verdunstet und mehrere Wochen im evakuierten Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. Die Gewichtszunahme betrug 0.0219 g = 18.7 ccm = 36.4 % des adsorbierten Acetylens.

VIa. Der Versuch wurde mit 1.963 g eines 50.5 % Pd enthaltenden Präparats (= 1 g Pd), in 40 ccm Wasser gelöst, angestellt. Das Acetylen war 98-prozentig. In den ersten 38 Minuten verschwanden 110 ccm C_2H_2, von denen 40 ccm gelöst, 70 ccm adsorbiert worden waren. Im Laufe von 141 Stunden wurden unter zeitweiligem Schütteln[1]), zuerst bei gewöhnlichem Druck, dann bei schwachem Überdruck, aber ohne Erwärmen, 177 ccm (0°, 760 mm) = 0.207 g Acetylen vom Palladiumsol adsorbiert.

Nach beendigtem Versuch wurde das Palladiumhydrosol aus dem Schüttelrohr herausgespült und behufs Isolierung flüchtiger Konden-

[1]) Über Nacht unterblieb in allen Versuchen das Schütteln.

sationsprodukte der Destillation unterworfen. Das wäßrige Destillat enthielt nur minimale Mengen einer öligen Flüssigkeit, die den schon erwähnten kohlenwasserstoffähnlichen Geruch besaß. Eine Isolierung der Substanz war wegen ihrer allzu geringen Quantität und ihrer großen Flüchtigkeit nicht möglich. Der Destillationsrückstand wurde viermal mit wenig Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten hinterblieb ein sich fettig anfühlender, nach einigem Stehen geruchlos werdender, amorpher Körper, dessen Gewicht nur 0.007 g betrug.

VIb. Nach dem Ausschütteln mit Äther wurde die Palladiumlösung wie in Versuch IVb mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, der Niederschlag in wenig Natronlauge gelöst, wieder auf 40 ccm verdünnt und neuerdings im Schüttelrohr mit 98-prozentigem Acetylen behandelt. Die Einwirkung dauerte 14½ Tage, wobei von Zeit zu Zeit teils mit, teils ohne Anwendung von Druck und Wärme geschüttelt wurde. Die in dieser Zeit vom Palladium adsorbierte Acetylenmenge betrug 91.2 ccm (0°, 760 mm) = 0.10644 g. Es hatte also durch den vorhergehenden Versuch VIa eine Verminderung der Adsorptionsfähigkeit stattgefunden.

VII. Bei diesem Versuch ließen wir das Acetylen auf eine Lösung des kolloidalen Palladiums in Glycerin einwirken. Um die Menge des vom Pd adsorbierten Gases bestimmen zu können, mußten wir vorher die Löslichkeit des Acetylens in Glycerin bei Zimmertemperatur ermitteln. Die Löslichkeitsbestimmung geschah in dem mit Gasbürette verbundenen, mit 98 procentigem Acetylen gefüllten Schüttelrohr, in welches 10 ccm Glycerin eingesaugt wurden. Das Gas blieb 2½ Tage unter gelegentlichem Schütteln mit und ohne Druck mit dem Glycerin in Berührung. Vor der letzten Ablesung war längere Zeit ohne Anwendung von Druck geschüttelt worden. 10 ccm Glycerin lösten 13.5 ccm Acetylen (16°, 741 mm).

Für den Adsorptionsversuch kamen 0.1864 g des 53.6-prozentigen Präparats (= 0.1 g Pd) in Anwendung. Da sich die Paal-Ambergerschen Palladiumpräparate in reinem Glycerin nur langsam lösen, wurde das Palladiumglycerosol durch vorhergehendes Lösen des Präparats in wenig Wasser, Zugabe von 10 ccm Glycerin und Einengen des Gemisches auf 10 ccm dargestellt. Das Glycerosol wurde dann in den mit Acetylen beschickten Schüttelapparat eingesaugt.

Das Anfangsvolumen betrug abzüglich 13.5 ccm für das vom Glycerin gelöste Gas = 52.3 ccm (15°, 741 mm) = 47.05 ccm (0°, 760 mm). Nach 44-stündiger Einwirkung unter Schütteln, ohne Wärme und Druck, ergab sich als Endvolumen 29.4 ccm (17°, 743 mm) = 26.45 ccm (0°, 760 mm). Adsorbiertes Acetylen = 20.06 ccm (Norm.-Vol.) = 0.023457 g.

In der nachstehenden Tabelle sind die aus den Versuchen sich ableitenden zahlenmäßigen Beziehungen zwischen den angewandten Palladiummengen und dem davon adsorbierten Acetylen zusammengestellt.

Nr.	Versuchsdauer	Gewicht des angewandten Pd g	adsorbiertes C_2H_2 (0°, 760 mm) ccm	Gewicht des adsorbierten C_2H_2 g	adsorbiertes C_2H_2 auf 100 Teile Pd	Moleküle C_2H_2 auf 1 Atom Pd	Volumina C_2H_2 auf 1 Volumen Pd
I	2h 25′	0.05	7	0.008185	16.37	0.67 : 1	1651 : 1
II	132h	0.1	26.38	0.030847	30.84	1.26 : 1	3110 : 1
III a + b	205h 30′	0.15	48.5	0.05671	37.82	1.54 : 1	3816 : 1
IVa	188h	0.15	59.65	0.06973	46.49	1.90 : 1	4690 : 1
V	40h	0.15	51.4	0.0601	40.06	1.64 : 1	4044 : 1
VIa	141h	1.0	177	0.207	20.7	0.85 : 1	2088 : 1
VIb	348h	1.0	91.23	0.10664	10.66	0.44 : 1	1075 : 1
VII	44h	0.1	20.06	0.023457	23.46	0.96 : 1	2365 : 1

Wie aus der vorletzten Spalte obiger Tabelle ersichtlich ist, handelt es sich bei der Aufnahme des Acetylens durch das kolloidale Palladium nicht um eine chemische Verbindung, sondern um einen Adsorptionsvorgang. Die vom Palladium adsorbierten Acetylenmengen schwanken je nach den Versuchsbedingungen innerhalb weiter Grenzen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

432. C. Paal und Christian Hohenegger: Über die Adsorption des Acetylens durch Palladiumschwarz.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Im Anschlusse an die in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Versuche haben wir auch das Verhalten des Acetylens gegen fein verteiltes Palladium untersucht und gefunden, daß es wie das kolloidale Palladium große Mengen des Gases zu adsorbieren vermag. Die Versuche wurden in dem mit Gasbürette verbundenen »Schüttelrohr«[1]) ausgeführt in derselben Art, wie Paal und Gerum das Aufnahmevermögen des in Wasser suspendierten Palladiumschwarz für Wasserstoff[2]) bestimmt hatten.

Beim ersten Versuch haben wir das Palladium in einer verdünnten, wäßrigen Lösung von protalbinsaurem Natrium, beim zweiten Versuch in ammoniakhaltigem Wasser und beim dritten Versuch in wäßrigem Alkohol suspendiert, um zu prüfen, ob das am Palladium verdichtete

[1]) Diese Berichte 41, 813 [1908]. [2]) Diese Berichte 41, 818 [1908].

Acetylen mit den im Wasser gelösten Substanzen in Reaktion treten würde, was sich durch eine über die beim kolloidalen Palladium gefundenen Werte erhöhte Adsorption des Gases hätte bemerklich machen müssen. In allen drei Versuchen wurden annähernd gleiche Mengen Acetylen vom Palladium adsorbiert, welche die beim kolloidalen Palladium ermittelten Acetylen-Quantitäten nicht übertrafen. Auch das am Platinschwarz verdichtete Acetylen wird zum Teil in die schon in der vorhergehenden Mitteilung erwähnten Polymerisations- oder Kondensationsprodukte (vielleicht unter Mitwirkung des Wassers?) übergeführt, deren Menge aber noch geringer war, als bei Anwendung von Palladiumhydrosol. Die Ausführung der Versuche geschah, wie in der vorstehenden Mitteilung angegeben.

I. Versuch. In das mit 97-prozentigem Acetylen gefüllte und mit Gasbürette verbundene Schüttelrohr wurde eine Lösung von 0.1 g protalbinsaurem Natrium in einigen ccm Wasser, in welchem 0.1 g Palladiumschwarz suspendiert war, eingesaugt und mit soviel Wasser nachgespült, daß das Volumen der Flüssigkeit im Schüttelrohr 10 ccm betrug. Lösung und Adsorption des Acetylens begannen sofort. Unter zeitweiligem Schütteln und schließlich unter gleichzeitiger Einwirkung von geringem Druck und Wärme (50—60°) war nach 27.5 Stunden Volumenkonstanz eingetreten. Nach Abzug von 10 ccm für das von der wäßrigen Lösung aufgenommene Gas ergaben sich als vom Palladium adsorbiert 32.0 ccm (0°, 760 mm) = 0.03742 g Acetylen. Um zu prüfen, ob, wie beim Palladiumsol, nicht flüchtige Kondensationsprodukte entstanden seien, haben wir den Inhalt des Schüttelrohres quantitativ herausgespült, vom Palladium abfiltriert, das Filtrat in einer Platinschale bei gelinder Wärme zur Trockne gebracht und mehrere Wochen im evakuierten Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. Die Gewichtszunahme betrug 0.012 g, entsprechend 10 ccm = 32% vom Gewicht des adsorbierten Acetylens.

II. Versuch. 0.15 g Palladiumschwarz, 12 ccm Wasser und 2 ccm 10.5-prozentiges Ammoniak wurden in das mit 99.2-prozentigem Acetylen gefüllte Schüttelrohr eingesaugt. Von der Gesamtmenge des gelösten und adsorbierten Acetylens wurden 14 ccm, als in Lösung gegangen, in Abzug gebracht. Vom Palladium adsorbiert wurden im Laufe von 112h 37′ 45.5 ccm (0°, 760 mm) = 0.0532 g Acetylen. (Schütteln, Druck und Wärme.) Nach Beendigung des Versuchs wurde die wäßrige Lösung resultatlos auf eventuell entstandene organische Basen geprüft.

III. Versuch. Für diesen Versuch wurde 60-gewichtsprozentiger Alkohol verwendet und vorher dessen Lösungsvermögen für Acetylen ermittelt. Die Bestimmung geschah mit 98-prozentigem Acetylen im Schüttelrohr, in das 30 ccm des wäßrigen Alkohols eingesaugt wurden. Es gingen innerhalb 24 Stunden bei Zimmertemperatur 90 ccm, also das dreifache Volumen Acetylen in Lösung. Hierauf wurde in den mit Acetylen beschickten Apparat 1 g Palladiumschwarz, in 60-gewichtsprozentigem Alkohol suspendiert, eingesaugt und mit soviel desselben Alkohols nachgespült, daß das Volumen

30 ccm betrug. Der Versuch dauerte 388 Stunden. Unter Tags wurde, zum Teil unter schwachem Druck und Wärme, geschüttelt. Über Nacht blieb der Apparat in Ruhe. Nach Abzug von 90 ccm für das vom Alkohol gelöste Gas ergaben sich als vom Palladium adsorbiert 284.63 ccm (0°, 760 mm) = 0.3328 g Acetylen.

Der Inhalt des Schüttelrohres wurde dann herausgespült, vom Palladium abfiltriert, das Palladium auf dem Filter mit absolutem Alkohol nachgewaschen und das gesamte Filtrat vorsichtig verdunstet. Es blieb nur ein Rückstand von 0.015 g, entsprechend 12.8 ccm Acetylen. Das Palladiumschwarz, bei Zimmertemperatur und dann bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gab beim Glühen 7.1 % Gewichtsverlust, der größtenteils auf aus dem Acetylen gebildete Kondensationsprodukte, zum kleineren Teil auf anhängende Feuchtigkeit, die vom Palladiumschwarz erst bei hoher Temperatur vollständig abgegeben wird, zurückzuführen ist.

In der folgenden Tabelle sind die aus den 3 Versuchen abgeleiteten Werte für die Adsorption des Acetylens durch Palladiumschwarz zusammengestellt.

Nr.	Versuchsdauer	Gewicht des angewandten Pd g	adsorbiertes C_2H_2 (0°, 760 mm) ccm	Gewicht des adsorbierten C_2H_2 g	adsorbiertes C_2H_2 auf 100 Teile Pd	Moleküle C_2H_2 auf 1 Atom Pd	Volumina C_2H_2 auf 1 Volumen Pd
I.	27h 30'	0.1	32	0.03742	37.42	1.53 : 1	3774 : 1
II.	112h 37'	0.15	45.5	0.0532	35.47	1.45 : 1	3580 : 1
III.	388h	1.0	284.63	0.3328	33.28	1.36 : 1	3357 : 1

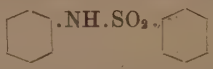
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

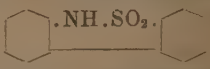
433. Fritz Ullmann und Christian Groß: Über Biphenylen-sultam.

[Mitteilung a. d. Techn.-chem. Institut d. Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1910.)

Im Laufe von Untersuchungen über Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution wollten wir Farbstoffe vergleichen, die einerseits aus Benzolsulfanilid (I.) und andererseits aus Biphenylen-sultam (II.)

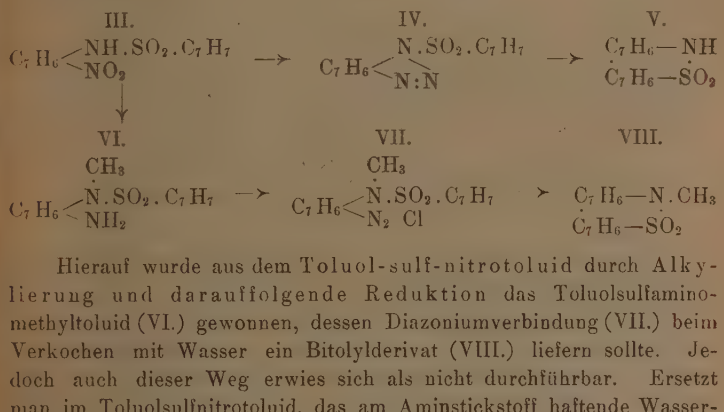
I. 

II. 

aufgebaut waren, um den chromogenen Charakter letzterer Verbindung festzustellen. Da aber weder die Muttersubstanz, noch Abkömmlinge

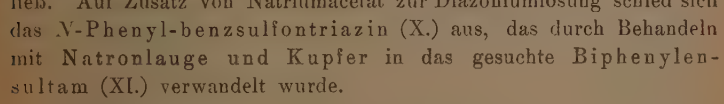
dieser Substanz bekannt waren, so mußten wir erst Methoden zur Gewinnung dieser Verbindungen auffinden. In der nachstehenden Arbeit sollen die verschiedenen Verfahren geschildert werden, die wir zum Aufbau dieser Biphenylderivate angewandt haben.

In erster Linie versuchten wir, von Arylsulfodiaminen auszugehen, und zwar benutzten wir das durch Nitrieren von *p*-Toluolsulf-*p*-toluidin entstehende Toluolsulf-3-nitro-4-toluid (III.), das durch Reduktion und Behandeln mit salpetriger Säure in Toluolsulf-aziminotoluol (IV.) umgewandelt wurde. Diese Verbindung sollte dann durch Elimination von Stickstoff in Bitolylensultam (V.) übergeführt werden, was uns aber nicht gelang.



Hierauf wurde aus dem Toluol-sulf-nitrotoluid durch Alkylierung und darauffolgende Reduktion das Toluolsulfaminomethyltoluid (VI.) gewonnen, dessen Diazoniumverbindung (VII.) beim Verkochen mit Wasser ein Bitolylderivat (VIII.) liefern sollte. Jedoch auch dieser Weg erwies sich als nicht durchführbar. Ersetzt man im Toluolsulfnitrotoluid, das am Aminstickstoff haftende Wasserstoffatom, anstatt durch die Methylgruppe, durch den Toluolsulfrest, so entsteht das Ditoluol-sulf-nitrotoluid, das reduziert und diazotiert wurde. Beim Verkochen der Diazoniumlösung fand aber auch hier der gewünschte Ringschluß nicht statt.

Die nachfolgende Methode endlich führte zur Darstellung der gesuchten Verbindungen. Als Ausgangsmaterial diente das aus *o*-Nitrobenzolsulfochlorid und Anilin entstehende *o*-Nitrobenzol-sulfanilid, dessen Reduktionsprodukt (IX.) sich glatt diazotieren ließ. Auf Zusatz von Natriumacetat zur Diazoniumlösung schied sich das N-Phenyl-benzsulfontriazin (X.) aus, das durch Behandeln mit Natronlauge und Kupfer in das gesuchte Biphenylensultam (XI.) verwandelt wurde.



Man kann aber auch derart verfahren, daß man direkt die saure wäßrige Diazoniumlösung des *o*-Aminobenzol-sulfanilids zum Sieden erhitzt, wobei neben dem Biphenylen-sultam geringe Mengen *o*-Oxybenzol-sulfanilid entstehen.

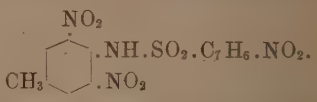
Diese Methode, welche vorzügliche Ausbeuten liefert, ist allgemeiner Anwendung fähig, und nach dem gleichen Verfahren wurde auch das Naphthylen-phenylen-sultam hergestellt.

Die Sultame sind farblose, gut krystallisierende Verbindungen von stark saurem Charakter. Sie werden selbst durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck nicht aufgespalten zum Unterschied vom Benzolsulfanilid.

Experimenteller Teil.

In erster Linie haben wir die Nitrierung von *p*-Toluol-sulf-*p*-toluid untersucht, das je nach den Bedingungen Mono-, Di- und Trinitroderivate liefert, deren Konstitution wir festgestellt haben.

Nitrotoluolsulfo-3.5-dinitro-4-toluid,



Als Ausgangsmaterial dient *p*-Toluolsulfo-*p*-toluid, das zweckmäßig wie folgt hergestellt wird.

Zu einer Lösung von 10.7 g *p*-Toluidin in 18.6 g Diäthylanilin wurden in kleinen Anteilen 19 g *p*-Toluolsulfochlorid eingetragen; nach beendigter Reaktion wurde noch ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf durch verdünnte Salzsäure das Toluid abgeschieden. Die Ausbeute betrug 25.6 g, d. s. 98 % der Theorie. Ersetzt man das Diäthylanilin durch eine Lösung von 11.2 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser, so sinkt die Ausbeute auf 23 g.

Trägt man 2.6 g Toluid in 7 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) bei 0° ein, fügt zur braunen Lösung unter Kühlung 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure, gießt dann auf Eis und krystallisiert den gelblichen Niederschlag aus Aceton-Alkohol um, so erhält man das Trinitroderivat in farblosen Prismen (3.7 g = 94 % der Theorie), die bei 184° schmelzen, sehr schwer in Ligroin, schwer in Alkohol und Äther, gut in Amylalkohol und leicht in Aceton in der Siedehitze löslich sind. Von Alkalien werden sie mit gelber Farbe aufgenommen.

0.1033 g Sbst.: 12.3 ccm N (14.4°, 752 mm).

$C_{14}H_{12}N_4O_8S$ (396). Ber. N 14.14. Gef. N 14.01.

---

[1]) Ann. d. Chem. **158**, 341 [1871].

Erwärmt man 2 g mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure während kurzer Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser 0.95 g (95%) reines, bei 171° schmelzendes 3.5-Dinitro-4-toluidin aus, wodurch bewiesen ist, daß die dritte Nitrogruppe im Toluolsulfrest sich befindet.

0.0704 g Sbst.: 12.5 ccm N (15°, 767 mm).

$C_7H_7N_3O_4$ (197). Ber. N 21.32. Gef. N 21.26.

Erwärmt man dagegen 13 g Toluid mit 100 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.18) unter Rühren rückfließend zum Sieden, so färbt sich die Masse erst gelb und verflüssigt sich dann, um alsbald wieder zu erstarren. Nach Ablauf einer Stunde ist die Nitrierung beendigt. Das Rohprodukt (15.7 g = 92% der Theorie) schmilzt bei 206° und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 210°. Es ist in der Siedehitze sehr leicht in Aceton und Amylalkohol, gut in Benzol, schwer in Alkohol und Äther löslich.

0.0781 g Sbst.: 8 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{14}H_{13}N_3O_6S$ (351). Ber. N 11.97. Gef. N 12.16.

Beim Verseifen mit Schwefelsäure entsteht das bekannte 3.5-Dinitro-4-toluidin.

Fügt man zu einer Lösung von 7 g Toluolsulf-dinitrotoluid in 12 g 10-proz. Natronlauge 3.2 g Dimethylsulfat in kleinen Anteilen unter Schütteln hinzu, so scheidet sich das Toluolsulf-3.5-dinitro-4-methyltoluid (7.1 g = 97% der Theorie) in schwach gelben Krystallen aus, die bei 195° und nach dem Umlösen aus Aceton-Alkohol bei 199° schmelzen. Sie sind unlöslich in Äther und werden sehr schwer von Alkohol und leicht von Aceton gelöst.

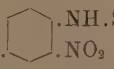
0.1020 g Sbst.: 9.7 ccm N (15°, 766 mm).

$C_{15}H_{15}N_3O_6S$ (365). Ber. N 11.51. Gef. N 11.38.

Beim Verseifen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht das bei 129° schmelzende 3.5-Dinitro-4-methyltoluidin[1]).

0.1283 g Sbst.: 0.2137 g CO_2, 0.0534 g H_2O.

$C_8H_9N_3O_4$ (211). Ber. C 45.50, H 4.27.
Gef. » 45.43, » 4.65.

Toluolsulf-3-nitro-4-toluid, 

.

26.1 g Toluolsulftoluid wurden in einem mit Rührer, Thermometer und Steigrohr versehenen Kolben mit 53 ccm (1½ Mol) 18-prozentiger Salpetersäure auf dem Wasserbade unter Rühren ¾ Stunden auf 60—70° erwärmt und die Temperatur langsam innerhalb zwei Stun-

[1]) Diese Berichte 18, 1487 [1885].

den auf 90—95° gesteigert. Das Rohprodukt (30 g = 98 % der Theorie) schmilzt bei 96—100° und nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 101°.

0.1710 g Sbst.: 13 ccm N (19°, 772 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O_4S$ (306). Ber. N 9.15. Gef. N 9.07.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und wird auch etwas von siedendem Wasser aufgenommen, woraus sie sich in gelben Prismen abscheidet. Die Lösung in Alkalien und Ammoniak ist orangegelb.

Beim Verseifen entsteht daraus das bekannte bei 114° schmelzende 3-Nitro-4-toluidin[1]).

0.1713 g Sbst.: 0.3456 g CO_2, 0.0816 g H_2O. — 0.1137 g Sbst.: 17.6 ccm N (19°, 779 mm).

$C_7H_8N_2O_2$ (152). Ber. C 55.26, H 5.26, N 18.42.
Gef. » 55.02, » 5.33, » 18.36.

Reverdin und Crépieux[2]) geben an, daß beim Nitrieren von Toluolsulftoluid in essigsaurer Lösung ein bei 146° schmelzendes Nitroderivat entsteht, das nicht analysiert wurde. Diese Substanz haben wir aber nicht erhalten.

Fügt man zu einer Lösung von 30 g Stannochlorid in 60 ccm Alkohol 12.2 g Toluolsulf-nitrotoluid und 30 ccm rauchende Salzsäure abwechselnd in kleinen Anteilen hinzu und destilliert nach beendigter Reaktion aus der Lösung den Alkohol auf dem Wasserbade ab, so scheidet sich aus dem Rückstand auf Zusatz von Salzsäure das salzsaure Toluolsuf-toluylen-3.4-diamin in farblosen, seidenglänzenden Nadeln ab, die durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt wurden (10.4 g, d. s. 95 % der Theorie). Sie sind in Wasser gut löslich und zersetzen sich gegen 170°.

0.3172 g Sbst.: 0.1495 g AgCl.

$C_{14}H_{16}N_2O_2S, HCl$ (312.5). Ber. Cl 11.36. Gef. Cl 11.67.

Die farblose Base krystallisiert in Nadeln, schmilzt bei 140°, löst sich sehr schwer in Ligroin, gut in Alkohol und Äther.

Fügt man zu einer Lösung von 6.2 g Chlorhydrat in 50 ccm Wasser und 9 ccm verdünnter Salzsäure bei 15° eine wäßrige Lösung von 1.4 g Natriumnitrit hinzu, so scheidet sich das Toluolsulf-3.4-aziminotoluol (5.1 g) in farblosen Nadeln aus, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 159° schmelzen, unlöslich in Wasser sind, schwer von Äther und leicht von Alkohol und Benzol in der Hitze gelöst werden.

---

[1]) Ann. d. Chem. **155**, 23 [1871]. [2]) Diese Berichte **35**, 1439 [1902].

0.1558 g Sbst.: 19.3 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{14}H_{13}N_3O_2S$ (297). Ber. N 14.63. Gef. N 14.54.

Beim Erhitzen der Substanz tritt völlige Zersetzung ein.

Alkyliert man eine Lösung von 6.1 g Toluolsulf-nitrotoluid in 10 ccm 12-proz. Natronlauge mit 3.2 g Dimethylsulfat, so erhält man das bei 124° schmelzende, leicht in Aceton und Alkohol lösliche Toluolsulf-3-nitro-4-methyltoluid.

0.2086 g Sbst.: 15.5 ccm N (17°, 764 mm).

$C_{15}H_{16}N_2O_4S$ (320). Ber. N 8.75. Gef. N 8.69.

Durch Verseifen mit Schwefelsäure entsteht das bei 84—85° [1]) schmelzende 3-Nitro-4-methyltoluidin.

0.1775 g Sbst.: 0.3748 g CO_2, 0.0978 g H_2O.

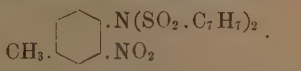
$C_8H_{10}N_2O_2$ (166). Ber. C 57.83, H 6.02.
Gef. » 57.59, » 6.16.

Das Toluolsulf-3-amino-4-methyltoluid schmilzt bei 133°. Es bildet farblose, verfilzte Nadeln, die gut von Äther und sehr leicht von Alkohol und Benzol gelöst werden.

0.1569 g Sbst.: 13.3 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{15}H_{18}N_2O_2S$ (290). Ber. N 9.66. Gef. N 9.76.

Das Amin ließ sich glatt diazotieren; beim Verkochen der Diazolösung oder bei deren Zersetzung mit Kupferpulver entstanden harzige Produkte, welche die gesuchte Biphenylverbindung nicht enthielten.

Ditoluolsulf-3-nitro-4-toluid, 

.

Zu einer Lösung von 6.1 g Toluol-sulfnitrotoluid in 5.4 g Pyridin wurden 7.2 g Toluolsulfochlorid hinzugefügt, während 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, mit Alkohol versetzt und aufgekocht. Das Rohprodukt (8 g, d. s. 88 % der Theorie) schmolz bei 225°, und nach dem Umlösen aus Amylalkohol erhält man farblose bei 228° schmelzende Nadeln, die in Wasser und Ligroin unlöslich sind, gut von Benzol und Amylalkohol, leicht von Aceton gelöst werden.

0.1613 g Sbst.: 8.1 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{21}H_{20}N_2O_6S_2$ (460). Ber. N 6.09. Gef. N 5.85.

Das durch Reduktion mittels Stannochlorid in essigsaurer Lösung gewonnene Ditoluolsulfo-toluylendiamin bildet weiße, bei 192° schmelzende, schwer in Äther und Alkohol, leicht in Amylalkohol und sehr leicht in Aceton lösliche Nadeln.

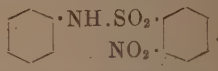
0.1546 g Sbst.: 9 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{21}H_{22}N_2O_4S_2$ (430). Ber. N 6.51. Gef. N 6.77.

---

[1]) Diese Berichte 18, 1487 [1885].

Das Amin läßt sich diazotieren, jedoch entstehen bei der Zersetzung der wäßrigen Diazoniumlösung nur harzige Produkte.

o-Nitrobenzol-sulfanilid, 

Als Ausgangsmaterial diente *o*-Nitrobenzolsulfosäure, die sich sehr gut durch Oxydation von Dinitrodiphenyldisulfid mit Salpetersäure nach den Angaben von Wohlfahrt[1]) herstellen ließ und wie folgt in das Chlorid übergeführt wurde.

20 g bei 120° getrocknete Nitrobenzolsulfosäure wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben mit 50 g Phosphorpentachlorid durch Schütteln innig vermischt, nach beendigter Reaktion die flüssige Masse während einer Stunde auf 60° erwärmt, dann auf Eis gegossen, wobei das anfangs ölige Säurechlorid alsbald krystallinisch erstarrte. (20.6 g, d. s. 93 % der Theorie). Es schmilzt bei 68° und ist identisch mit der von Limpricht[2]) hergestellten Substanz.

Für die Herstellung des Anilids wurden 11 g Nitrobenzolsulfochlorid (in kleinen Portionen) in 14 g Anilin eingetragen, zur Beendigung der Reaktion die Masse noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf mit verdünnter Salzsäure das Anilid abgeschieden (13.6 g, d. s. 98 % der Theorie). Es schmilzt bei 115°, ist unlöslich in Ligroin, wird gut von Äther, leicht von Alkohol, Benzol und Aceton in der Wärme gelöst.

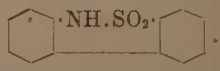
0.1009 g Sbst.: 8.5 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{12}H_{10}N_2O_4S$ (278). Ber. N 10.07. Gef. N 9.92.

Beim Eintragen von 5.6 g Anilid in eine heiße Lösung von 15 g Stannochlorid in 30 ccm Alkohol unter gleichzeitiger Zugabe von 15 ccm Salzsäure erfolgt leicht die Reduktion und das salzsaure *o*-Aminobenzol-sulfanilid schied sich aus der eingeengten Lösung auf Zusatz von Salzsäure in farblosen Nadeln aus. Durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure wurde die Base in Form weißer, verfilzter, bei 122° schmelzender Nadeln gewonnen (4.6 g, d. s. 96 % der Theorie). Das Amin löst sich etwas in Wasser, gut in Äther und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aceton.

0.1176 g Sbst.: 11.5 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{12}H_{12}N_2O_2S$ (248). Ber. N 11.29. Gef. N 11.26.

Biphenylen-sultam, 

Zu einer Lösung von 5 g Aminobenzol-sulfanilid in 10 ccm Eisessig wurden zuerst 30 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.12) und bei

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **66**, 553 [1902]. [2]) Ann. d. Chem. **177**, 60 [1875].

20° eine Lösung von 1.4 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser hinzugefügt, wobei sich die Flüssigkeit gelb färbte. Nach einiger Zeit wurde mit Wasser verdünnt und die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Unter kräftiger Stickstoffentwicklung schied sich ein rotbraunes Öl aus, das alsbald krystallinisch wurde. Nach Ablauf von 40 Minuten kuppelte die Lösung nicht mehr mit β-Naphthol. Das ausgeschiedene Biphenylensultam wog 3.5 g (76 % der Theorie). Es schmolz gegen 192° und nach dem Umlösen aus Benzol scharf bei 196°. Es bildet schöne, farblose, glänzende Nadeln, die etwas in heißem Wasser, leicht in Äther, sehr leicht in Aceton und Alkohol, schwer in Benzol löslich sind, aber von Ligroin kaum aufgenommen werden. Ammoniak und Alkalien lösen mit ganz schwach gelber Farbe und schwach bläulicher Fluorescenz, die auch beim Kochen mit Tierkohle nicht verschwindet; auf Zusatz von Essigsäure scheidet sich wieder das Biphenylensultam aus.

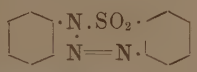
0.1742 g Sbst.: 0.3981 g CO_2, 0.0624 g H_2O. — 0.1405 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 748 mm). — 0.1396 g Sbst.: 0.1422 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_9NO_2S$ (231). Ber. C 62.34, H 4.06, N 6.06, S 13.86.
Gef. » 62.33, » 3.90, » 6.07, » 13.99.

Aus der vom Biphenylensultam herrührenden Mutterlauge konnte durch Eindampfen 0.7 g Oxybenzol-sulfanilid gewonnen werden. Es krystallisiert aus Benzol-Ligroin in farblosen, bei 123° schmelzenden Nadeln.

0.1379 g Sbst.: 0.2910 g CO_2, 0.0589 g H_2O. — 0.1317 g Sbst.: 6.1 ccm N (19°, 774 mm).

$C_{12}H_{11}O_3NS$ (249). Ber. C 57.83, H 4.72, N 5.62.
Gef. » 57.55, » 4.78, » 5.51.

***N*-Phenyl-benz-sulfontriazin,** 

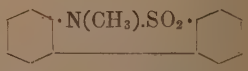
Für die Herstellung wurden 2.5 g Aminobenzol-sulfanilid in 25 ccm Wasser und 0.5 g Ätznatron gelöst, 0.7 g Natriumnitrit hinzugefügt und die Lösung unter Rühren langsam in ein Gemisch von 25 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.12) eingetragen, wobei sich Spuren einer braunen Verbindung ausschieden. Nach kurzer Zeit wurde Jodkaliumstärkepapier nur noch schwach gebläut, und die filtrierte, auf 150 ccm verdünnte Flüssigkeit wurde mit 2.4 g Natriumacetat versetzt, wobei sich 2.5 g (96 % der Theorie) Phenyl-benzsulfontriazin in Gestalt eines weißen Niederschlages ausschieden. Das Rohprodukt schmilzt bei 111° unter Zersetzung, und das Gleiche gilt auch von der aus Äther umgelösten Substanz.

0.1537 g Sbst.: 0.3143 g CO_2, 0.0521 g H_2O. — 0.1249 g Sbst.: 17.4 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{12}H_9N_3O_2S$ (259). Ber. C 55.60, H 3.47, N 16.22.
Gef. » 55.77, » 3.79, » 16.25.

Das Triazin färbt sich beim Liegen am Licht allmählich braun. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure; es wird von warmem Alkohol gut, leicht von Benzol, Äther und spielend von Aceton aufgenommen. Von verdünnten Mineralsäuren wird es aufgespalten, die entstandenen klaren Lösungen kuppeln sofort mit β-Naphthol unter Bildung eines roten Azofarbstoffes.

Fügt man zu einer Lösung von 1.2 g Natron in 30 ccm Wasser 2.6 g Phenylbenzsulfontriazin und 2 g scharf abgepreßte Kupferpaste, so erfolgt beim Umschütteln stürmische Stickstoffentwicklung. Nachdem solche nach einigen Minuten nachgelassen hatte, wurde noch 1 g Kupferpaste hinzugegeben und nach kurzer Zeit kuppelt die gelbe Lösung nicht mehr mit β-Naphthol. Aus der filtrierten Flüssigkeit konnten mit Säure 2.2 g Biphenylensultam, d. s. 96 % der Theorie, isoliert werden. Das Rohprodukt schmilzt bei 196°, ist bedeutend reiner, als das bei der direkten Verkochung der Diazoniumlösung erhaltene und das Auftreten von Oxybenzol-sulfanilid konnte nicht beobachtet werden.

Biphenylen-*N*-methyl-sultam,  .

Zur Gewinnung dieser Verbindung diente *o*-Nitrobenzol-sulfmethylanilid als Ausgangsmaterial. Dieses wurde durch Behandeln einer Lösung von 5.6 g Nitrobenzol-sulfanilid in 1.7 g Ätzkali mit 3.2 g Dimethylsulfat gewonnen. Das sehr leicht ölig bleibende Reaktionsprodukt wurde durch Aufgießen einiger Tropfen Äther zum Erstarren gebracht. Die Ausbeute betrug 5.6 g, d. s. 97 % der Theorie. Die Verbindung schmilzt bei 73°, ist unlöslich in Ligroin, wird gut von Alkohol und Benzol und sehr leicht von Aceton aufgenommen.

0.1579 g Sbst.: 13.1 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O_4S$ (292). Ber. N 9.59. Gef. N 9.58.

Das durch Reduktion mittels Stannochlorid gewonnene *o*-Aminobenzol-sulfmethylanilid schmilzt bei 63°. Es bildet farblose Krystalle, die kaum von Ligroin, gut von Äther, sehr leicht von Alkohol, Benzol und Aceton gelöst werden.

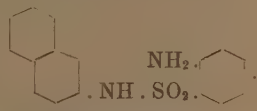
0.1059 g Sbst.: 9.5 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{13}H_{14}N_2O_2S$ (262). Ber. N 10.69. Gef. N 10.56.

Fügt man zu einer Lösung von 5.2 g Aminobenzol-sulfmethylanilid in 15 ccm Eisessig 40 ccm verdünnte Salzsäure, diazotiert hierauf mit einer wäßrigen Lösung von 1.4 g Natriumnitrit und erwärmt die mit Wasser verdünnte, filtrierte, schwach gelbe Diazoniumlösung auf dem Wasserbad, so schied sich das Biphenylen-*N*-methylsultam ölig aus, das aber durch Behandeln mit Lauge alsbald erstarrt. Es wurden 3.9 g, d. s. 80 % der Theorie, erhalten. Das Rohprodukt schmolz bei 107—110° und nach dem Umlösen aus Benzol-Ligroin bei 112°. Es bildet farblose Nadeln, die in Ligroin unlöslich, gut in Äther, Alkohol und Benzol und sehr leicht in Aceton löslich sind.

0.1609 g Sbst.: 0.3746 g CO_2, 0.0677 g H_2O. — 0.1421 g Sbst.: 7 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{13}H_{11}NO_2S$ (245). Ber. C 63.68, H 4.49, N 5.71.
Gef. » 63.50, » 4.71, » 5.74.

o-Aminobenzolsulf-*β*-naphthalid, 

Beim Übergießen eines Gemisches von 7.1 g *β*-Naphthylamin und 11.1 g *o*-Nitrobenzolsulfochlorid mit 12 g Pyridin trat unter starker Erwärmung Lösung ein, und durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Kondensation beendet. Das Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Salzsäure ausgefällt, behufs Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Essigsäure wieder ausgefällt. Die Ausbeute betrug 15 g, d. s. 91 % der Theorie. Das *o*-Nitrobenzolsulfo-*β*-naphthalid bildet nach dem Umlösen aus Alkohol farblose, bei 138° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Ligroin, schwer in Äther, gut in Alkohol und Benzol und sehr leicht in Aceton löslich sind. Die Lösungen in Alkalien sind gelb gefärbt.

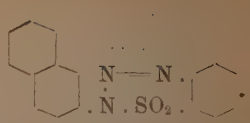
0.1106 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O_4S$ (328). Ber. N 8.54. Gef. N 8.24.

Das durch Reduktion mittels Stannochlorid gewonnene Aminobenzolsulf-*β*-naphthalid schied sich leicht harzig ab. Es bildet nach dem Umlösen aus Benzol-Ligroin farblose bei 113° schmelzende Nädelchen, welche die gleichen Eigenschaften besitzen als die entsprechende Nitroverbindung.

0.1525 g Sbst.: 12.2 ccm N (18°, 748 mm).

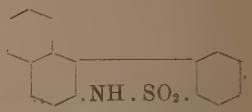
$C_{16}H_{14}N_2O_2S$ (298). Ber. N 9.39. Gef. N 9.22.

N-*β*-Naphthyl-benz-sulfontriazin, 

Es wurden 3.4 g salzsaures Aminobenzolsulfnaphthalid in 10 ccm Eisessig gelöst, noch warm mit 8 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.12) versetzt und mit 30 ccm Wasser verdünnt. Hierauf wurde ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene salzsaure Salz mit einer wäßrigen Lösung von 0.7 g Natriumnitrit bei 20° diazotiert, wobei nach halbstündigem Schütteln fast völlige Lösung eintrat. Aus der mit 100 ccm Wasser verdünnten, gelben, filtrierten Lösung schieden sich auf Zusatz von 8.2 g Natriumacetat weiße Nadeln von Naphthyl-benzsulfontriazin (2.9 g, d. s. 93 % der Theorie) aus. Die Verbindung zersetzt sich bei 107—108°, ist schwer in Äther, gut in warmem Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aceton löslich.

0.1467 g Sbst.: 0.3336 g CO_2, 0.0495 g H_2O. — 0.1022 g Sbst.: 11.9 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{16}H_{11}N_3O_2S$ (309). Ber. C 62.14, H 3.56, N 13.59.
Gef. » 62.02, » 3.78, » 13.44.

Naphthylen-phenylen-sultam, 

In 25 ccm Wasser wurden 1.5 g Naphthyl-benzsulfontriazin suspendiert, mit 0.6 g Ätznatron und 3 g abgepreßte Kupferpaste versetzt. Die Zersetzung erfolgte ziemlich langsam und war erst nach 18 Stdn. beendigt. Aus der gelben filtrierten Lösung schieden sich auf Zusatz von Essigsäure schwach gefärbte Nadeln (1.35 g, d. s. 96 % der Theorie) aus, die zwischen 240° und 250° schmelzen.

Zur Reinigung werden sie in stark verdünntem Alkali gelöst, die Flüssigkeit mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit Essigsäure wieder ausgefällt, wodurch das Produkt völlig farblos wurde. Es ist gut in Äther und Alkohol, sehr leicht in Aceton löslich. Aus Benzol krystallisiert es in farblosen bei 254° schmelzenden Nadeln. Die Lösungen fluoreszieren alle schwach blau, während die sehr schwach gelb gefärbten Lösungen in Alkalien blaugrün fluorescieren.

0.1537 g Sbst.: 0.3839 g CO_2, 0.0587 g H_2O. — 0.1001 g Sbst.: 4.2 ccm N (18°, 761 mm). — 0.1363 g Sbst.: 0.1109 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{11}NO_2S$ (281). Ber. C 68 32, H 3.92, N 4.98, S 11.39.
Gef. » 68.12, » 4.27, » 4.94, » 11.17.

434. R. Engeland: Zur Kenntnis des Carnitins; die Synthese der β-Oxy-γ-trimethylamino-buttersäure.

[Aus der physiol.-chem. Abt. des Physiol. Instituts der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Das in Liebigs Fleischextrakt in beträchtlicher Menge auftretende Carnitin habe ich auf Grund seiner Reaktionen als eine α-Oxy-γ-trimethylamino-buttersäure angesprochen[1]). Ich habe natürlich versucht, durch Synthese dieses Körpers die von mir angenommene Struktur sicherzustellen, bezw. sie durch Vergleich mit den eventl. in Betracht kommenden Isomeren zu stützen. Mit der Synthese der α-Oxy-γ-trimethylamino-buttersäure bin ich zurzeit noch beschäftigt. Dagegen habe ich die β-Oxy-γ-trimethylamino-buttersäure schon vor längerer Zeit hergestellt und durch Vergleich mit dem Carnitin festgestellt, daß beide Körper nicht identisch sind. Da man auch von anderer Seite sich jetzt, nachdem die Konstitution des Carnitins einigermaßen aufgeklärt ist, für Oxybetaine, namentlich für Oxybutyrobetaine zu interessieren scheint, sehe ich mich genötigt, über meine Versuche kurz zu berichten.

Als Ausgangsmaterial diente mir das von v. Hörmann[2]) durch Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf Epichlorhydrin gewonnene Chlor-oxy-butyronitril. Diesem kommt nach den Angaben von Lespieau[3]), der es in Crotonsäure überführen konnte, die normale Struktur $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.CN$ zu.

Das Nitril gewann ich nach den Angaben Hörmanns bezw. Lespieaus durch mehrtägiges Erhitzen von Epichlorhydrin mit wasserfreiem Cyanwasserstoff auf etwa 70°. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgeschüttelt.

Die nach Vertreibung des Äthers resultierende dunkelgelbe Flüssigkeit wurde mit der berechneten Menge 33-prozentiger alkoho-

---

[1]) Diese Berichte **42**, 2457 [1909]. Diese Abhandlung unterzieht R. Krimberg einer eigenartigen Kritik (diese Berichte **42**, 3878 [1909]), wobei er gleichzeitig gegen mich den Vorwurf erhebt, daß ich seine Verdienste um die Aufklärung der Konstitution des Carnitins nicht genügend gewürdigt hätte. Auf die Krimbergsche Kritik meiner Untersuchungen brauche ich wohl nicht einzugehen. Seine Ansprüche auf Priorität scheinen mir völlig unbegründet, denn den einzigen Punkt, in dem ihm diese zuerkannt werden muß — der Nachweis der Carboxylgruppe — habe ich genügend hervorgehoben. Die Identifikation eines Reduktionsproduktes des Carnitins mit dem γ-Butyrobetain halte ich auf Grund von Krimbergs Angaben nicht für ge-, sondern für mißglückt. (Ztschr. für physiol. Chem. **53**, 514.)

[2]) Diese Berichte **12**, 23 [1879]. [3]) Compt. rend. **129**, 224.

lischer Trimethylaminlösung etwa 8 Stunden im Einschlußrohr auf 110° erwärmt. Es genügt jedoch auch schon ein etwa ebenso langes Erwärmen im Wasserbad auf 70—80°. Beim Erkalten schieden sich reichlich Krystalle des Chlorids des γ-Trimethylamino-β-oxybutyronitrils ab. Diese wurden von der Mutterlauge abgetrennt und mit absolutem Äthylalkohol, in dem sie sich schwer lösen, gewaschen. Nach dem Entfärben mit etwas Tierkohle wurde das Chlorid mit 30-prozentiger Goldchloridlösung in das in schönen rotgelben Prismen krystallisierende Chloraurat übergeführt[1]). Es schmolz bei 124—125° ohne Zersetzung.

0.1196 g Sbst.: 0.0775 g CO_2, 0.0336 g H_2O, 0.0496 g Au. — 0.1319 g Sbst.: 0.0539 g Au. — 0.1064 g Sbst.: 5.5 ccm N (15°, 752 mm).

$C_7H_{15}N_2O.AuCl_4$. Ber. C 17.4, H 3.1, N 5.8, Au 40.9.
Gef. » 17.7, » 3.1, » 6.1, » 40.9, 41.0.

Die Verseifung des Nitrils machte einige Schwierigkeiten. Sie gelang mir aber mit guter Ausbeute durch etwa 10-stündiges Kochen mit einem Gemenge von konzentrierter alkoholischer und wäßriger Salzsäure. Immerhin entstanden auch hier nicht unbeträchtliche Mengen eines Körpers, der möglicherweise eine bimolekular-anhydrische (äther- oder esterartige) Verbindung darstellt. Beim Erhitzen des Nitrils auf 120—130° (im Einschlußrohr) entsteht in weitaus der größten Menge ein derartiger Körper, dessen Chloraurat analysiert wurde:

0.1062 g Sbst.: 2.7 ccm N (14°, 748 mm). — 0.1013 g Sbst.: 0.0407 g Au. — 0.1350 g Sbst.: 0.0544 g Au.

$C_{14}H_{30}N_2O_5.2AuCl_4$. Ber. N 2.9, Au 40.2.
Gef. » 3.0, » 40.2, 40.3.

Ich führte auch hier die krystallinischen Chloride nach Entfärben mit Tierkohle in die Goldsalze über. Das Chloraurat des oben erwähnten Körpers mit höherem Goldgehalt ließ sich infolge seiner Schwerlöslichkeit leicht abtrennen, da das Chloraurat der Oxy-trimethylamino-buttersäure leicht löslich ist.

0.1061 g Sbst: 0.0418 g Au.

$C_7H_{16}NO_3.AuCl_4$. Ber. Au 39.4. Gef. Au 39.4.

Das Salz krystallisiert in rotgelben Platten, während das des Carnitins (auch des inaktiven) in Nadeln krystallisiert. Es schmilzt bei 145° und beginnt sich bei 225° zu zersetzen.

---

[1]) Das Chlorid des β-Oxy-γ-trimethylamino-butyronitrils sintert bei 222° und schmilzt bei ca. 224—225°. Es ist stark giftig und scheint curareartig zu wirken. 2 mg lähmten eine kräftige Esculente innerhalb weniger Minuten vollkommen, ohne die Herztätigkeit merklich zu beeinflussen.

Das aus dem Goldsalz mit Schwefelstoff gewonnene Chlorid krystallisiert in schönen Nadeln, die sich in Alkohol im Gegensatz zum Carnitinchlorid nicht leicht lösen. Durch Erhitzen mit salzsäurehaltigem Alkohol konnte ich dasselbe quantitativ in seinen Äthylester überführen, den ich als Platinat analysierte.

0.1032 g Sbst.: 0.0256 g Pt.

$(C_9H_{20}NO_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.8. Gef. Pt 24.8.

Das Platinat des Äthylesters beginnt bei 200° zu sintern und schmilzt unter Aufschäumen bei 210—212°. Das Goldsalz der β-Oxy-γ-trimethylamino-buttersäure sowohl wie das Platinat des Äthylesters zeigen auch im Schmelz- bezw. Zersetzungspunkt so erhebliche Abweichungen von den analogen Verbindungen des *d,l*-Carnitins, daß auch deswegen an eine Identität beider Substanzen nicht zu denken ist.

---

435. E. Wedekind und O. Wedekind: Ein Isomeriefall bei Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Stickstoffatomen.

[41. Mitteilung[1]) über das asymmetrische Stickstoffatom.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Die bisher hervorgetretene Analogie der Isomerieverhältnisse des asymmetrischen Stickstoffes mit denjenigen des asymmetrischen Kohlenstoffes läßt voraussehen, daß bei Anwesenheit von zwei asymmetrischen Stickstoffatomen in einer Molekel zwei inaktive Stereoisomere auftreten. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage kommen nur solche zweisäurige Ammoniumbasen in Betracht, in welchen die beiden Stickstoffatome durch Kohlenstoffatome — in der Regel durch Methylengruppen — getrennt sind, da diquartäre Ammoniumbasen vom Typus $(R)_4(OH).N.N(OH)(R)_4$ nicht bekannt sind[2]). Die Additionsfähigkeit der ditertiären Basen hängt nun aber, wie früher gezeigt[3]) wurde, in ausgesprochener Weise von der Länge der mittelständigen Kette ab; selbst bei Anwesenheit von zwei Methylengruppen kann man nicht immer die gewünschten diquartären Salze erhalten, an deren Stelle häufig Amin-Ammoniumsalze auftreten. Da solche Neben-

---

[1]) Die beiden letzten Mitteilungen s. diese Berichte **43**, 1303 ff. [1910] und Ztschr. f. physikal. Chem. **73**, 118 ff. [1910].

[2]) Vergl. diese Berichte **42**, 300 [1909] und E. Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffes, 2. Aufl., S. 12 [1907].

[3]) E. Wedekind und W. Mayer, diese Berichte **42**, 303 [1909].

produkte beim Suchen nach Isomeren tunlichst zu vermeiden sind, haben wir uns den ditertiären Basen der Trimethylenreihe zugewandt, welche auch die erwartete genügende Additionsfähigkeit zeigten.

Wir stellten zunächst das Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammoniumjodid], $(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3)(J)N.(CH_2)_3.N.(J)(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3)$, auf zwei Wegen her, und zwar einerseits durch Einwirkung von zwei Molen Methyljodid auf Trimethylen-*bis*-äthylanilin und andererseits durch Addition von Diäthylsulfat an Trimethylen-*bis*-methylanilin und Umsetzung des zunächst entstandenen äthylschwefelsauren Salzes mit Jodkalium. Das auf dem ersten Wege entstandene Salz zerfällt beim Umkrystallisieren in einen relativ schwer löslichen und hoch schmelzenden Anteil und in ein Gemenge, das im wesentlichen aus einem isomeren, niedriger schmelzenden Jodid und einem Monojodmethylat (Amin-Ammoniumsalz) besteht; durch geeignete Mittel läßt sich ersteres daraus in reinem Zustande gewinnen. Die beiden gleich zusammengesetzten Salze, welche eine Differenz der Zersetzungspunkte von 44° aufweisen, bilden sich auch auf dem zweiten Wege, das niedriger schmelzende Jodid allerdings in sehr geringer Menge. Die Bildung der zwei Salze auf beiden Wegen ist deshalb wichtig, weil dadurch die Möglichkeit ausgeschlossen wird, daß eins der Salze durch teilweise Verdrängung von »Äthyl« durch »Methyl« zustande gekommen ist, ein Vorgang, der bei der Einwirkung von Halogenmethyl auf gewisse Amine und Ammoniumsalze bekanntlich nicht selten beobachtet worden ist [1]). Zum Vergleich wurde außerdem das Trimethylen-*bis*-[dimethyl-phenyl-ammoniumjodid],

$$[(C_6H_5)(CH_3)_2](J)N.(CH_2)_3.N(J)[(CH_3)_2(C_6H_5)],$$

das bei dieser Verdrängungsreaktion hätte entstehen können, synthetisch aus Trimethylen-*bis*-methylanilin und Jodmethyl hergestellt [2]); es erwies sich als verschieden von den beiden anderen Salzen. Die Isomerie derselben erhält sich in den Derivaten: besonders charakteristisch sind die beiden Chloroplatinate, welche sich zwar ungefähr bei derselben Temperatur zersetzen und demselben Krystallsystem angehören, aber trotzdem verschieden sind, auch die Chloraurate und Pikrate sind verschieden. Die *d*-Camphersulfonate sind sich so ähnlich in bezug auf Krystallhabitus, Zersetzungspunkte und optisches Drehungsvermögen, daß man zunächst an Identität glauben könnte; die tatsächlich bestehende Verschie-

---

[1]) Vergl. a. a. O. **39**, 481 [1906] und H. O. Jones, Journ. Chem. Soc. **87**, 1721 [1906], sowie Jones und Hill, a. a. O. **91**, 2083 [1907].

[2]) Der Unterschied in der prozentischen Zusammensetzung der beiden Salze — Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methylammoniumjodid] C 44.53, H 5.65, J 44.88 und Trimethylen-*bis*-[dimethyl-phenyl-ammoniumjodid] C 42.40, H 5.2, J 47.21 — ist so groß, daß Verunreinigungen durch das letztere Salz bei den zahlreichen Analysen zum Ausdruck gekommen wären.

denheit ergab sich indessen durch Überführung in die beiden verschiedenen Chloroplatinate. Die *d*-Bromcamphersulfonate sind verschieden.

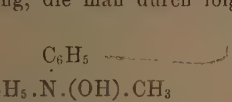
Die wichtigsten Eigenschaften der beiden isomeren Reihen von Salzen sind in nachstehender Tabelle vereinigt; in derselben sind die Abkömmlinge des hoch schmelzenden Jodides vorläufig mit »Meso«, diejenigen des tief schmelzenden mit »Para« bezeichnet.

Trimethylen-*bis*-[methyl-äthyl-phenyl-ammoniumbasen] [1]).

Salze	Meso	Para
Jodide	Zersetzungspunkt 222°; durchsichtige Prismen	Zersetzungsp. 177°; trübe prismatische Agglomerate
Chloroplatinate	Zersetzungspunkt gegen 222°; monokline Tafeln	Zersetzungspunkt gegen 222°; monokline Prismen
Chloroaurate	Zersetzungspunkt gegen 215°	Zersetzungspunkt gegen 205—206°
Pikrate	Schmp. 129°; undeutliche Kryställchen	Schmp. 165°; durchsichtige Prismen
d-Camphersulfonate	Schmp. 118—120°; kleine prismatische Nadeln	Schmp. 116—118°; kleine prismatische Nadeln
d-Bromcamphersulfonate	Schmp. 163°; krystallinisch	amorph

Alle Bemühungen, die verschiedenen Salzpaare in einander überzuführen, waren bisher vergeblich, wenn auch zuweilen Andeutungen für eine teilweise eingetretene Umlagerung zu konstatieren waren; über ein eigenartiges Verhalten des Chloroplatinates der Para-Reihe beim Kochen mit Salzsäure wird im experimentellen Teil berichtet.

Eine der beiden isomeren Basen sollte im Sinne der Le Bel-van 't Hoffschen Lehre dem Traubensäure-Typus entsprechen, also spaltbar sein, die andere dem Typus der Mesoweinsäure analog sein, eine Vorstellung, die man durch folgende Projektionsform ausdrücken kann:



Mesoweinsäure-Typus Traubensäure-Typus [2]).

[1]) Die Salze schmelzen durchweg unter Zersetzung, und die Zersetzungspunkte schwanken daher mit der Schnelligkeit des Erhitzens.

[2]) Die inaktiven Salze sind natürlich als racemische Gemenge der beiden Spiegelbilder zu verstehen.

Um diese Forderung zu prüfen, haben wir die schon erwähnten Bis-*d*-camphersulfonate und Bis-*d*-bromcamphersulfonate der fraktionierten Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln unter wechselnden Bedingungen unterworfen; es gelang indessen bisher nicht, eine der beiden Basen zu aktivieren. Daher muß auch die Frage, welches Salz dem Traubensäure- bezw. Mesoweinsäure-Typus entspricht, vorläufig unerledigt bleiben, zumal auch auf Grund der Schmelzpunkte keine Entscheidung getroffen werden kann, denn unter den entsprechenden *asymm.* Kohlenstoffverbindungen, deren Natur durch Spaltungsversuche feststeht, gibt es Mesoverbindungen, die höher, und auch solche, die niedriger schmelzen als die racemischen Formen; die in der Tabelle gewählten Bezeichnungen geben also einstweilen über die Konfigurationen der Isomeren keine Auskunft. Um nichts unversucht zu lassen, hat Hr. Dr. Wold. Mayer in Hinblick auf die positiven Ergebnisse, die H. O. Jones [1]) bezw. Everatt und Jones [2]) bei Spaltungsversuchen von schwer aktivierbaren Ammoniumbasen mit den Bitartraten erzielten, Aktivierungsversuche unter Zuhilfenahme von saurem *d*-weinsaurem Kalium, von *d*-Weinsäure und von saurem *d*-weinsaurem Silber angestellt, aber auch ohne Erfolg [3]).

Damit ist aber das hier diskutierte Problem aus der Stereochemie des Stickstoffes gegenüber den analogen Fällen aus der Reihe des asymmetrischen Kohlenstoffes nicht im Rückstande, denn die Spaltung der stereoisomeren Dialkyl-bernsteinsäuren, -glutarsäuren, -adipinsäuren — mit diesen und nicht mit den Weinsäuren sind die Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammoniumbasen] zu vergleichen — ist ebenfalls bisher nicht gelungen.

Leider ist der hier auseinandergesetzte Isomeriefall bei Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Stickstoffatomen einstweilen vereinzelt geblieben; alle Bemühungen, bei analog zusammengesetzten diquartären Ammoniumsalzen ebenfalls Isomere zu fassen, sind bisher vergeblich gewesen; namentlich hat in dieser Hinsicht ein Salz von höherem Molekulargewicht, das Trimethylen-*bis*-[phenyl-methyl-benzyl-ammoniumbromid] [4]) (aus Trimethylen-*bis*-methylanilin und

---

[1]) Proc. Cambr. Philos. Soc. **14**, 376.

[2]) Journ. Chem. Soc. **93**, 1790 [1908].

[3]) Nach den Erfahrungen in der Reihe der einsäurigen Basen lassen sich diejenigen Systeme am leichtesten aktivieren, welche eine Benzyl- oder Allylgruppe enthalten; eine zweisäurige Base ist bisher überhaupt nicht in optisch-aktiver Form erhalten worden.

[4]) Über dieses diquartäre Salz soll später in Zusammenhang mit anderen Beobachtungen berichtet werden.

2 Mol. Benzylbromid), versagt. Die Halogensalze mit größeren Gruppengewichten sind allerdings wesentlich zersetzlicher, und es sollen daher die weiteren Versuche nicht mehr mit den Halogeniden, sondern mit den Salzen anderer Anionen ausgeführt werden, welche, wie die Perchlorate, Camphersulfonate usw., z. T. beständiger sind.

Die Arbeit ist inzwischen auf Verbindungen mit zwei unter sich verschiedenen Stickstoffatomen ausgedehnt worden.

Experimentelles.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammoniumjodide].

Trimethylen-*bis*-äthylanilin[1]) kann entweder durch Einwirkung von Methylsulfat und Umsetzung des methylschwefelsauren Salzes mit Jodkalium oder direkt durch Behandlung mit überschüssigem Jodmethyl in das diquartäre Ammoniumjodid übergeführt werden. Die Umsetzung mit Methylsulfat (11 g auf 10 g Ditertiärbase) wurde durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, worauf das überschüssige Methylsulfat durch Kochen mit Wasser zerstört und nach dem Abkühlen mit überschüssiger Jodkaliumlösung versetzt wurde, wobei eine reichliche Fällung eintrat. Die zweite Darstellungsweise ergab durchweg größere Mengen des niedrig schmelzenden Jodides und wurde daher fast ausschließlich benutzt.

24 g Ditertiärbase wurden mit 40 g Jodmethyl versetzt; nach 12-stündigem Stehen war die Mischung erstarrt, die dann noch einige Stunden vorsichtig erwärmt wurde. Das so oder auf dem Umwege über das methylschwefelsaure Salz gewonnene Rohprodukt wird aus möglichst wenig siedendem Alkohol umkrystallisiert: der von selbst ausfallende Anteil schmilzt unter Zersetzung gegen 200°, während das aus den alkoholischen Mutterlaugen mit Äther zur Abscheidung kommende Salz den Zersetzungspunkt 153° zeigt. Der schwer lösliche Anteil wurde wiederholt mit warmem Aceton extrahiert und darauf solange aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, bis der konstante Zersetzungspunkt 222° erreicht war (»Jodid vom Zersetzungspunkt 222°« oder Mesosalz).

Der leichter lösliche Anteil (Zersetzungspunkt 153°) ist noch nicht einheitlich; ein Präparat von konstantem Zersetzungspunkt konnte

[1]) Diese ditertiäre Base ist inzwischen von E. Fröhlich (vergl. diese Berichte **40**, 764 [1907]) als *N,N'*-Diäthyl-trimethylen-dianilin beschrieben worden. Wir erhitzten zur Darstellung 1 Mol. Trimethylenbromid mit 4 Mol. Äthylanilin ca. 20 Stdn. auf 100°; die Ausbeute betrug 65—70 g auf 70 g Trimethylenbromid. Den Siedepunkt des Trimethylen-*bis*-äthylanilins fanden wir zu 240—242° bei 20 mm Druck.

indessen dadurch gewonnen werden, daß die vereinigten Fraktionen des leichter löslichen Salzes mit einer hoch konzentrierten, eiskalten Sodalösung zu einem dicken Brei verrieben wurden; nach dem Absaugen und Trocknen im Exsiccator wurde aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert: es ergaben sich zwei Fraktionen, von denen die eine farblose und krystallinische den konstanten Zersetzungspunkt 177° zeigte, (»Jodid vom Zersetzungspunkt 177°« oder Parasalz), während die andere sich durch ihren unscharfen Schmelzpunkt (gegen 120°) als ein Gemenge erwies [1]).

Die analytische Zusammensetzung der beiden Salze war dieselbe.

»Jodid vom Zersetzungspunkt 222°« (Mesosalz).

0.1560 g Sbst.: 0.2547 g CO_2, 0.0819 g H_2O. — 0.1258 g Sbst.: 0.1531 g AgJ.

$C_{21}H_{32}N_2J_2$. Ber. C 44.53, H 5.65, J 44.88.
Gef. » 44.50, » 5.87, » 44.40.

Kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Phenol.

0.1924 g Sbst. in 24.7 g Phenol: 0.1° Depression. — 0.4652 g Sbst. in 24.7 g Phenol: 0.27° Depression.

Mol.-Gew. Ber. 566. Gef. 584, 523.

»Jodid vom Zersetzungspunkt 177°« (Parasalz).

0.1185 g Sbst.: 0.1931 g CO_2, 0.0621 g H_2O. — 0.1612 g Sbst.: 0.2623 g CO_2, 0.0863 g H_2O. — 0.1360 g Sbst.: 0.1125 g AgJ (nach Carius). — 0.1274 g Sbst.: 0.0566 g J (nach Dennstedt). — 0.1281 g Sbst.: 0.1051 g AgJ (durch Fällung).

$C_{21}H_{32}N_2J_2$. Ber. C 44.53, H 5.65, J 44.88.
Gef. » 44.46, 44.38, » 5.86, 5.99, » 44.69, 44.43, 44.33.

Kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Phenol.

0.3410 g Sbst. in 25.7 g Phenol: 0.18° Depression. — 0.5380 g Sbst. in 25.7 g Phenol: 0.33° Depression.

Mol.-Gew. Ber. 566. Gef. 553, 554.

Beide Jodide sind zwar krystallisiert; indessen konnten nur von dem Salz Zersetzungspunkt 222° meßbare Krystalle erhalten werden. Hr. Dr. A. Fock-Charlottenburg hatte die Freundlichkeit, dieselben zu untersuchen und uns über seinen Befund Folgendes mitzuteilen.

---

[1]) Dasselbe besteht der Hauptsache nach aus dem Amin-ammoniumsalz (Monojodmethylat), $(C_2H_5)(C_6H_5)N.(CH_2)_3.N(C_2H_5)(C_6H_5)(CH_3)J$, entstanden aus dem Hydrojodid bei der Behandlung mit Soda.

0.2861 g Sbst.: 0.1765 g AgJ.

$C_{10}H_{29}N_2J$. Ber. J 29.94. Gef. J 32.87.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammoniumjodid] vom Zersetzungspunkt 222° (»Meso«).

Krystallsystem: monoklin.

Beobachtete Formen: b {010}, m {110}, c {001} und r {$\bar{1}$10}.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalachse und bis 1½ mm lang und ⅕ mm dick. Von den Formen der Prismenzone herrscht b {010} regelmäßig vor. Die Endflächen konnten bei der geringen Größe und Unvollkommenheit der Krystalle nicht gemessen werden.

Beobachtet: m : m = (110) : (1$\bar{1}$0) = 70° 28′

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Auslöschungsrichtung des Lichtes auf der Symmetrieebene b {110} 7° gegen die Vertikalachse im spitzen Winkel geneigt.

Die Ausbeute an den beiden isomeren Salzen ist naturgemäß infolge des vielen Umkrystallisierens unbefriedigend; das Jodid vom Zersetzungspunkt 222° entsteht in überwiegender Menge. Das Salz vom Zersetzungspunkt 177° konnten wir bei den ersten Versuchen immer nur in kleinen Quantitäten isolieren; wenn man aber mit besonderer Vorsicht verfährt — besonders bei der Behandlung mit kalter Sodalösung —, so gelingt es, aus 28 g Ditertiärbase 4 g des niedrig schmelzenden Salzes zu gewinnen und außerdem 14—15 g des hoch schmelzenden Jodides. Wesentlich ungünstiger gestaltet sich die Ausbeute an Salz vom Zersetzungspunkt 177° bei der Darstellung auf dem zweiten Wege durch

Einwirkung von Diäthylsulfat auf Trimethylen-*bis*-methylanilin.

1 Mol. Trimethylen-*bis*-methylanilin [1]) wird mit 2½ Mol. frisch destilliertem Diäthylsulfat 3—4 Stdn. auf 80—90° erwärmt, worauf der Überschuß des letzteren durch längeres Kochen mit Wasser zerstört wird; die Jodide werden dann in der Kälte mit überschüssiger Jodkaliumlösung ausgefällt. Die Trennung erfolgt in der oben angegebenen Weise [2]); das niedrig schmelzende Jodid entsteht in sehr geringer Menge (aus 13 g Ditertiärbase wurde in einem Fall gerade eine zur Analyse hinreichende Quantität gewonnen). Im übrigen wurden beide Salze durch Zersetzungspunkt und Krystallhabitus mit den auf dem ersten Wege gewonnenen Jodiden identifiziert.

---

[1]) Vergl. E. Fröhlich, diese Berichte **40**, 764 [1906]; wir fanden den Siedepunkt des Trimethylen-*bis*-methylanilins zu 228—229° bei 15 mm Druck und den Schmelzpunkt zu 50°.

[2]) Die mittlere Fraktion ergab beim Umkrystallisieren ein Salz vom Zersetzungspunkt 150°, das sich aber nicht weiter reinigen ließ; der Analyse nach (Jodgehalt 31.8 %) besteht es der Hauptsache nach aus dem Monojodäthylat des Trimethylen-*bis*-methylanilins.

Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (»Meso«).

0.1367 g Sbst.: 0.1141 g AgJ.

$C_{21}H_{32}N_2J_2$. Ber. J 44.88. Gef. J 45.08.

Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (»Para«).

0.1503 g Sbst.: 0.1255 g AgJ.

Ber. J 44.88. Gef. J 45.12.

Umlagerungsversuche wurden mit dem niedrig schmelzenden Jodid in verschiedenen Solvenzien vorgenommen; bei mehrstündigem Kochen einer amylalkoholischen Lösung trat fast völlige Zersetzung ein. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure war — abgesehen von einer partiellen Zerlegung — keine Veränderung zu bemerken. Dagegen wurde nach mehrtägigem Kochen einer alkoholischen Lösung ein Salz zurückgewonnen, das nach dem Umkrystallisieren gegen 191° unter Zersetzung schmolz; es gelang indessen bisher nicht, bis zum Zersetzungspunkt 222° zu gelangen.

Chloroplatinate des Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammoniums].

Die Isomerie erhält sich in den Chloroplatinaten; sie wurden in der üblichen Weise aus den freien Ammoniumbasen (aus den Jodiden mittels Silberoxyd) mit Salzsäure und überschüssiger Platinchlorwasserstoffsäure dargestellt. Die erhaltenen amorphen Niederschläge wurden aus siedender 20-prozentiger Salzsäure umkrystallisiert.

Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (Meso).

0.3229 g Sbst.: 0.0882 g Pt.

$C_{21}H_{32}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.2. Gef. Pt 27.31.

Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (Para).

0.1733 g Sbst.: 0.0470 g Pt. — 0.1428 g Sbst.: 0.0386 g Pt.

$C_{21}H_{32}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.2. Gef. Pt 27.12, 27.03.

Beide Chloroplatinate zersetzen sich annähernd bei derselben Temperatur (222°), nachdem schon gegen 216° Schwarzfärbung eingetreten ist. Daß die Salze trotzdem verschieden sind, geht schon aus dem verschiedenen Habitus der Krystalle hervor (einerseits dunkelgelbe Tafeln von rhomboedrischem Habitus, andererseits hellgelbe zugespitzte Prismen). Die Chloroplatinate gehören zwar beide dem monoklinen Krystallsystem an, sind aber trotzdem verschieden. Hr. Dr. A. Fock stellte uns folgende Daten aus seiner krystallographischen Untersuchung zur Verfügung:

Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (»Meso«).

Krystallsystem: monoklin.

Beobachtete Formen: c = {001}, o = {$\bar{1}$11} und m = {110}.

Die Krystalle sind tafelförmig nach c {001} und bis 1 mm lang bezw. breit und 0.2 mm dick. Von den angegebenen Formen wurde m {110} nur mit einer Fläche an einem einzigen Individuum in unvollkommener Ausbildung beobachtet und dementsprechend — bei der Unsicherheit des Messungsresultates — von einer Berechnung des Achsenverhältnisses abgesehen.

Beobachtet:

$$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}11) = 70^0\ 25'$$
$$o : c = (\bar{1}11) : (001) = 49^0\ 14'$$
$$m : c = (110) : (001) = 77^1/_2 \text{ ca.}$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Ebene der optischen Achsen=Symmetrieebene. Durch c {001} tritt eine Achse aus, und zwar scheinbar ca. 10° gegen die Normale geneigt im stumpfen Winkel β.

Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (»Para«).

Krystallsystem: monoklin.

Beobachtete Formen: b = {010}, m = {110}.

Die Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalachse und bis 1½ mm lang und 0.2 mm dick. Von den beiden Formen der Prismenzone herrscht teils b {010}, teils eine Fläche von m {110} vor; meßbare Endflächen konnten nicht aufgefunden werden. So weit bei der trüben und unvollkommenen Beschaffenheit eine optische Untersuchung möglich, scheinen die Individuen regelmäßig Zwillinge darzustellen.

Beobachtet: $m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 81^0\ 54'$.

Spaltbarkeit wahrscheinlich nach b {010}. Durch die Flächen des Prismas tritt eine Achse scheinbar ca. 30—40° gegen die Normale geneigt aus. Nähere Bestimmung der Neigung und Auslöschungsrichtung bei der Unsicherheit der Auflagerung nicht zu erreichen.

Durch tagelanges Kochen der salzsauren Lösung des Chloroplatinats aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° erhält man beim Auskrystallisieren ein Gemenge, in welchem sich tafelförmige Krystalle befinden, die den Krystallen des anderen Chloroplatinats zum Verwechseln ähnlich sind; bei der Untersuchung im polarisierten Licht tritt indessen die Verschiedenheit hervor: erstlich liegen die Auslöschungsrichtungen nicht diagonal, und zweitens zeigt die optische Achse, welche durch die Auflagerungsfläche austritt, eine weit stärkere Neigung gegen die Normale (30—40°), als bei dem ursprünglichen Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (Neigungswinkel ca. 10°). Anscheinend liegt hier eine neue Form vor, da die Krystalle auch nicht mit dem Chloroplatinat aus dem Para-Salz identisch sind.

Chloroaurate der beiden isomeren Ammoniumbasen wurden in ähnlicher Weise dargestellt, wie die Chloroplatinate; sie krystallisieren weniger gut. Die Isomerie bleibt auch hier erhalten.

Chloroaurat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (»Meso«).

Gelbe Kryställchen, die sich gegen 215° zersetzen.

0.2662 g Sbst.: 0.1063 g Au.

$C_{21}H_{32}N_2Au_2Cl_8$. Ber. Au 39.83. Gef. Au 39.93.

Chloroaurat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (»Para«).

Gelbes Krystallpulver vom Zersetzungspunkt 205—206°.

0.2772 g Sbst.: 0.1112 g Au.

$C_{21}H_{32}N_2Au_2Cl_8$. Ber. Au 39.83. Gef. Au 40.12.

Die Pikrate wurden durch Neutralisieren der freien Ammoniumbasen mit wäßriger Pikrinsäurelösung dargestellt; hierbei entstehen zunächst schmierige Niederschläge, die dann beim Stehen unter Eiskühlung fest und krystallinisch werden. Beide Pikrate sind durch relative Schwerlöslichkeit in Alkohol ausgezeichnet. Das Salz aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° besteht aus undeutlichen Krystallen, welche gegen 129° schmelzen, während das Pikrat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° längliche durchsichtige Prismen bildet, die gegen 165° schmelzen. Die krystallographische Verschiedenheit ließ sich bei der Unvollkommenheit des Materials nicht mit Sicherheit feststellen.

Chloride und Nitrate zeigen keine Krystallisationsfähigkeit.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammonium-*d*-camphersulfonat],
aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (»Meso«).

Ein Gemenge von 32 g Jodid und 38 g *d*-camphersulfosaurem Silber wurde mit Alkohol übergossen, gut durchgeschüttelt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abfiltrieren vom Jodsilber wurden durch vorsichtiges Verdampfen des Lösungsmittels 42 g eines festen Salzes erhalten. Es wurde aus warmem Aceton-Essigester wiederholt umkrystallisiert und bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator getrocknet.

0.105 g Sbst.: 0.2442 g CO_2, 0.0765 g H_2O — 0.1642 g Sbst.: 0.0945 g $BaSO_4$. — 0.2722 g Sbst.: 9.7 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{41}H_{62}O_8N_2S_2$. Ber. C 63.57, H 8.01, S 8.27, N 3.78.
Gef. » 63.43, » 8.15, » 7.90, » 4.00.

Das *Bis*-Camphersulfonat schmilzt unscharf zwischen 118—120°.

Das Salz wurde aus verschiedenen Solvenzien der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Die Drehwerte der ersten Fraktionen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Substanz in g	ccm H_2O; Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel zur Fraktionierung
1	0.1422	20; 2 dm	+ 0.19°	+ 13.36°	+ 103.4°	Essigester und wenig Aceton
2	0.5601	20; 2 »	+ 0.69°	+ 12.32°	+ 95.33°	
3	0.3302	20; 2 »	+ 0.52°	+ 12.7°	+ 98.5°	
4	0.2804	20; 2 dm	+ 0.37°	+ 13.2°	+ 102.1°	Aceton
5	0.1917	20; 2 »	+ 0.25°	+ 13.18°	+ 101.9°	

Eine Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten war nicht eingetreten, wie aus den Molekulardrehungen zu ersehen ist, welche sich in der Nähe des theoretischen Wertes für zwei *d*-Camphersulfosäure-Ionen ($[M]_D = +103.4^0$) bewegen.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammonium-*d*-campher-sulfonat],
aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (»Para«).

Darstellung, wie oben durch Umsetzung von 8.4 g niedrig schmelzendem Jodid mit 10.1 g *d*-Silbercamphersulfonat in warmer methylalkoholischer Lösung. Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuumexsiccator hinterbleibende Salz ist zunächst sirupös, wird aber nach einiger Zeit fest und krystallinisch; es wurde aus Essigester-Aceton wiederholt umkrystallisiert.

0.1518 g Sbst.: 0.3545 g CO_2, 0.1131 g H_2O. — 0.2765 g Sbst.: 0.1635 g $BaSO_4$.

$C_{41}H_{62}O_8N_2S_2$. Ber. C 63.57, H 8.01, S 8.27.
Gef. » 63.69, » 8.31, » 8.05.

Der Schmelzpunkt dieses *Bis*-Camphersulfonats liegt bei 116—118°, fällt also ungefähr mit demjenigen des isomeren Salzes (aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222°) zusammen. Auch sonst ist die Ähnlichkeit der beiden Salze in Bezug auf Krystallhabitus[1]), Löslichkeit usw. so auffallend, daß man an Identität glauben könnte. Die tatsächliche Verschiedenheit zeigt sich jedoch in dem Verhalten der mit Salzsäure versetzten Lösungen gegen Platinchlorid; hierbei fallen die beiden verschiedenen oben beschriebenen Chloroplatinate aus, die mit den früheren Präparaten — auch krystallographisch — identifiziert werden konnten.

Die fraktionierte Krystallisation aus verschiedenen Solvenzien und Lösungsmittelgemischen lieferte auch hier keine Fraktionen, deren Molekulardrehungen eine eingetretene Spaltung in die aktiven Komponenten anzeigten, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Nr.	Substanz in g	ccm H_2O; Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel zur Fraktionierung
1	0.1486	10; 1 dm	+0.20°	+13.46°	+104.2°	Essigester und Aceton
2	0.3223	10; 1 »	+0.42°	+13°	+101°	
3	0.3357	20; 2 »	+0.43°	+12.8°	+99.14°	
4	0.1335	20; 2 dm	+0.18°	+13.48°	+104.4°	Aceton
5	0.1544	20; 2 »	+0.21°	+13.6°	+105.3°	
6	0.1544	20; 2 dm	+0.20°	+13.0°	+101.0°	Chloroform und Äther

[1]) Die Ausbildung der Kryställchen ist so schlecht, daß eine krystallographische Untersuchung nicht möglich war.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammonium-*d*-bromcamphersulfonat],
aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (»Meso«).

Umsetzung, wie bei den Camphersulfonaten, von 24.7 g Jodid mit 35.6 g *d*-bromcamphersulfosaurem Silber in äthylalkoholischer Lösung: die eingeengte Reaktionsflüssigkeit wird vorsichtig nach und nach mit Äther ausgefällt. Farbloses, krystallinisches Pulver vom Zersetzungspunkt 163°.

0.1327 g Sbst.: 0.2553 g CO_2, 0.0789 g H_2O. — 0.1949 g Sbst.: 0.0972 g $BaSO_4$.

$C_{41}H_{60}O_8N_2Br_2S_2$. Ber. C 52.79, H 6.44, S 6.87.
Gef. » 52.48, » 6.65, » 6.85.

Die Ergebnisse der Spaltungsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

Nr.	Substanz in g	ccm; Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel zur Fraktionierung
1	0.2849	20; 2 dm	+ 1.72°	+ 60.37°	+ 562.7°	Aceton und Alkohol
2	0.1346	10; 1 »	+ 0.72°	+ 53.47°	+ 498.5°	
3	0 2385	20; 2 »	+ 1.52°	+ 63.73°	+ 594°	Methylacetat und Methylformiat
4	0.4251	20; 2 »	+ 2.49°	+ 58.58°	+ 543.4°	
5	0.2307	25; 1 »	+ 0.51°	+ 55.27°	+ 540.8°	
6	0.3076	20; 2 »	+ 1.71°	+ 53°	+ 494°	
7	0.2212	20; 2 »	+ 1.05°	+ 47.47°	+ 442.4°	

Die molekularen Drehwerte zeigen keinen großen Gang; die Werte von Nr. 4 und 5 entsprechen ungefähr den Molekularrotationen von zwei *d*-Bromcamphersulfosäure Ionen ($2 \times 270 = 540$). Spaltung konnte nicht eingetreten sein; tatsächlich erwiesen sich die durch Fällen mit Jodkalium regenerierten Ammoniumjodide bei der polarimetrischen Prüfung als inaktiv.

Das *Bis*-Bromcamphersulfonat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (»Para«) ist amorph und ließ sich auf keine Weise zum Krystallisieren bringen; es bildet spröde, hygroskopische Häute, die bei der Polarisation folgende Zahlen gaben.

0.6332 g Sbst.: $\alpha = + 3.31°$, wonach $[\alpha]_D = + 52.27°$ und $[M]_D = + 487.2°$ (20 ccm Wasser; 2-dm-Rohr).

Das saure Tartrat der Meso-Base wurde aus einem innigen Gemenge des Jodides mit saurem *d*-weinsauren Kalium durch Erwärmen mit Methylalkohol auf 40° dargestellt; das nach dem Abfiltrieren des Jodkaliums durch Verdunsten des Lösungsmittels erhaltene Salz erstarrte beim Abkühlen auf + 5° zu einer glasartigen Masse, die bei Zimmertemperatur wieder sirupös wurde und nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-dimethyl-ammoniumjodid].

Ein Gemisch von 5 g Trimethylen-*bis*-methylanilin und 9 g Methyljodid ist nach 12 Stdn. zu einer festen Masse erstarrt; durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol erhält man Nadeln vom Zersetzungspunkt 216°.

0.1160 g Sbst.: 0.1017 g AgJ.

$C_{19}H_{28}N_2J_2$. Ber. J 47.21. Gef. J 47.34.

Die vorstehend beschriebenen Versuche waren der Hauptsache nach schon im Sommer 1907 beendet; sie wurden dann — mit Ausnahme der Spaltungsversuche — mit frisch dargestelltem und sorgfältig gereinigtem Ausgangsmaterial ganz wiederholt und durch verschiedene Kontrollanalysen mit den neuen Präparaten ergänzt. Meinem Privatassistenten Hrn. Dr. P. Kober danke ich auch an dieser Stelle für die hierbei geleistete wertvolle Hilfe. E. Wedekind.

Straßburg i. E. Chem. Universitäts-Laboratorium im September 1910.

---

436. Wilhelm Wislicenus und Karl Ruß: Über das 9-Formyl-fluoren oder den Diphenylen-acetaldehyd. II.[1])

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Formyl-fluoren oder Diphenylen-acetaldehyd entsteht leicht durch Kondensation von Ameisensäureester und Fluoren mittels alkoholfreien Kaliumäthylats. Wendet man reine und trockne Materialien an, so beträgt die Ausbeute über 90 % der berechneten Menge. Das erste Reaktionsprodukt ist die (nicht isolierte) Kaliumverbindung, welche in Wasser leicht löslich ist, sich aber in dieser Lösung allmählich zersetzt. Man beobachtet eine langsam zunehmende Trübung, indem sich neben ameisensaurem Salz Fluoren und (durch Luftoxydation) Fluorenon abspaltet. Beim Ansäuern können je nach dem Verfahren zwei Formen des Formylfluorens gefällt werden — die ölige, meist gelb gefärbte »α-Form« und die farblose, krystallisierende, unscharf bei 70° schmelzende »β-Form«. Die naheliegende Vermutung, daß es sich hier um ein Desmotropen-Paar,

$$\text{I.}\ \begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C{:}CH.OH, \longrightarrow \text{II.}\ \begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH.CHO,$$

handle, hat sich nicht bestätigt. Wir müssen vielmehr annehmen, daß in reinem Zustande nur der farblose wahre Aldehyd (II.) — die »β-Form« — und ein bernsteinähnliches Polymeres mit dem doppelten Molekulargewicht isolierbar ist. Jene meist gelb gefärbte, in frischem Zustande jedoch fast farblose, zähölige »α-Form« ist, wenn sie aus der noch ätherhaltigen wäßrigen Lösung der Kalium-

---

[1]) Vergl. diese Berichte **42**, 785 [1909].

verbindung frisch gefällt ist, wohl nur die β-Form, die durch geringe Mengen von Beimengungen, namentlich aber durch den Gehalt an Lösungsmitteln am Krystallisieren verhindert wird. Daß dieses Öl im Exsiccator nicht erstarrt, liegt daran, daß es bald etwas von dem amorphen Polymeren enthält und dann zähflüssig wird. In der Kälte erfolgt die Polymerisation langsam, beträchtlich rascher bei höherer Temperatur. Deshalb sind auch destillierte Präparate niemals frei von der polymeren Form und krystallisieren nicht. Das Formyl-fluoren ist bei vermindertem Druck zwar unzersetzt destillierbar, der Dampf also offenbar monomolekular. Beim Abkühlen des Destillates werden aber Temperaturgebiete passiert, in welchen die Polymerisationsgeschwindigkeit verhältnismäßig groß ist. Das harzartige Polymere selbst ist so gut wie nicht destillierbar, sondern zersetzt sich beim Erhitzen zum größten Teil unter Verkohlung. Da die Polymerisation auch bei gewöhnlicher Temperatur langsam fortschreitet, so sind ältere Präparate zu weiteren Versuchen nicht mehr zu gebrauchen. Man tut also gut, sich das Formyl-fluoren, wenn man es als Ausgangsmaterial braucht, jedesmal frisch zu bereiten. Zur Reinigung kann man in manchen Fällen die Destillation bei hohem Vakuum benutzen, wenn man kleinere Portionen von ungefähr 10 g rasch destilliert und die Dämpfe schnell und ausgiebig kühlt. Dann enthält das frische Destillat wenig polymeres Produkt. Für die meisten Versuche haben wir es aber vorgezogen, die feste »β-Form« nach dem früher geschilderten Verfahren[1]) darzustellen. In einem an der Hochvakuumpumpe ausgepumpten Exsiccator hält sie sich 1—2 Tage, wenn sie rein ist und in der Kälte auch wohl noch länger.

Bald aber wird sie schmierig, zerfließt zu einem sehr zähen Öl, das nach längerer Zeit ganz in das harte, durchsichtige, bernsteinähnliche Harz übergeht, womit die Umwandlung in das Polymere vollständig geworden ist. Dieses löst sich in Alkohol und kann daraus durch Wasser als gelbliches, amorphes Pulver ausgefällt werden. Beim Erhitzen zeigt es um 70° die Erscheinung des Sinterns, wird bei 100° zu einer durchsichtigen zähen Masse, die bei 115° zusammenfließt.

0.1333 g Sbst. in 17 g Benzol zeigten eine Gefrierpunktsdepression von 0.103°. Mol.-Gew. = 389, für $(C_{14}H_{10}O)_2$ berechnet = 388.

Die Rückumwandlung in das einfache Formyl-fluoren gelingt beim Destillieren nur sehr unvollkommen und in sehr kleiner Menge. Auch Kaliumäthylatlösung vermag das Polymere nicht aufzuspalten,

---

[1]) a. a. O., S. 787. Vergl. die Dissertation von Ruß, Tübingen 1910, S. 25 f.

das überhaupt fast nicht mehr reaktionsfähig ist und von dem auch weiter keine Derivate erhalten worden sind.

Der Polymerisationsvorgang des Formyl-fluorens wurde durch Molekulargewichtsbestimmungen verfolgt. Ein frisch dargestelltes und im Vakuum rasch destilliertes, schwach gelb gefärbtes, zähfliges Präparat ergab bei der Gefrierpunktsbestimmung in Benzol nach etwa halbstündigem Stehen ein Mol.-Gew. von 220—239 (für $C_{14}H_{10}O$ berechnet: 194). Nach einem Monat war es in ein gelbes, durch Fingerdruck noch deformierbares Harz verwandelt und zeigte das Mol.-Gew. 323—348. In 3 Monaten war es vollkommen fest wie Bernstein, Mol.-Gew. 360—370.

Auch in Benzollösung geht die Polymerisation vor sich. Krystallisiertes Formyl-fluoren (β-Form) löst sich in Benzol vollkommen farblos und zeigt das einfache Molekulargewicht (gef. 197). Am zweiten Tage ist die Lösung schwachgelb, am dritten citronengelb gefärbt. Die Färbung nimmt dann nicht mehr zu und hat mit der Polymerisation wohl nichts zu tun.

Das Molekulargewicht wurde nach 2 Tagen zu 236, nach 5 Tagen zu 250, nach 12 Tagen zu 290, nach 4 Wochen zu 300, nach 6 Wochen zu 310 gefunden. Zu dieser Zeit war also die Polymerisation noch nicht vollständig.

Die Enolform des Formyl-fluorens ist augenscheinlich unbeständig. Bei der Abscheidung durch Säuren aus der Enol-Kaliumverbindung, die bei der Synthese zuerst gebildet wird, tritt eine rasche Umlagerung in die Aldoform ein. Damit stimmt auch das Ausbleiben einer Färbung beim Zusatz von Eisenchlorid zur alkoholischen Lösung überein. Nur unter besondern Umständen kann man eine Farbenreaktion beobachten. Wenn man nämlich eine kalte alkoholische Lösung des öligen, noch nicht vollständig polymerisierten oder des krystallisierten Formyl-fluorens zuerst mit einer Spur Natronlauge[1]) versetzt und dann eine wäßrige oder besser noch ätherische Lösung von Eisenchlorid hinzutropft, so färbt sich die Flüssigkeit momentan, aber nur vorübergehend intensiv blau.

Wir halten diese Färbung für die normale Eisenchlorid-Reaktion der Enolform, die sich durch die Spur Alkali in kleiner Menge gebildet hat. Die Färbung bleibt nur ganz kurz bestehen. In letzterer Hinsicht ähnelt das Verhalten dem des Fluoren-oxalesters[2]), der in alkoholischer Lösung eine rote, auch rasch verschwindende Eisenchlorid-Reaktion zeigt. Der Grund für diese Erscheinung liegt in der Oxydationswirkung, welche Ferrisalze auf das Formyl-fluoren ausüben. Die wäßrige Lösung der Kaliumverbindung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, sondern nur eine Fällung von Eisenhydroxyd, da sie infolge von starker Hydrolyse freies Alkali enthält.

---

[1]) Lösungen von Soda oder Natriumacetat tun den gleichen Dienst.

[2]) Diese Berichte 33, 772 [1900].

In Lauge ist das Formyl-fluoren leicht löslich, indem sich offenbar wieder die Umlagerung in die Enolform vollzieht. Es ist somit eine Substanz vom Charakter des Acetessigesters. Dementsprechend wird es beim Kochen der alkalischen Lösung in ameisensaures Salz und Fluoren gespalten. Auch das Verhalten gegen Diazobenzol ist dasselbe, indem der saure Formylrest verdrängt wird.

3 g Formyl-fluoren wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und in der Kälte zuerst mit einer Lösung von 6 g Natriumacetat und dann von 1.5 g diazotiertem Anilin versetzt. Nach einigem Stehen entstand ein gelber Niederschlag, der aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 151—152° krystallisierte und sich als das bekannte Fluorenon-phenylhydrazon erwies.

0.1702 g Sbst.: 16 ccm N (17°, 716 mm).

$C_{19}H_{14}N_2$. Ber. N 10.4. Gef. N 10.4.

Ausgezeichnet ausgeprägt ist die tautomere Natur des Formylfluorens. Typische Aldehydreaktionen, wie die Addition von Natriumbisulfit oder Blausäure, treten ebenso leicht ein, wie die eigentlichen Enolreaktionen (Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, Phenylisocyanat).

Natriumbisulfit-Verbindung, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH.C\!<\!\begin{matrix} OH \\ O.SO_2Na \end{matrix}$.

Schüttelt man eine Lösung von Formyl-fluoren in der gleichen Menge Alkohol (es wurde zu diesem Zweck das frisch destillierte Präparat benutzt) mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit, so erstarrt die Flüssigkeit bald zu einem Krystallbrei. Aus Wasser, das nicht über 60° erwärmt ist, krystallisieren farblose flache Nädelchen, die bei 151—152° unter Zersetzung schmelzen.

0.1634 g Sbst.: 0.0386 g Na_2SO_4.

$C_{14}H_{11}O_4SNa$. Ber. Na 7.7. Gef. Na 7.6.

Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung auf ca. 70° scheidet sich öliges, zum Teil bereits polymerisiertes Formyl-fluoren aus. Da die Bisulfitverbindung durch Säuren auch erst in der Wärme rasch zersetzt wird, wo die Polymerisation beträchtlich wird, so kann sie nicht zur Reindarstellung des monomolekularen Aldehyds benutzt werden.

Acetylverbindung, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C:CH.O.CO.CH_3$.

Durch kurzes Kochen von Formyl-fluoren mit der doppelt molekularen Menge Essigsäureanhydrid entsteht dasselbe *O*-Acetat, welches früher[1]) aus der wäßrigen Lösung der Kaliumverbindung gewonnen

[1]) Diese Berichte **42**, 789 [1909].

worden war. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches krystallisiert es in annähernd quantitativer Ausbeute in blättrigen, farblosen Krystallen mit dem Schmp. 132—133° aus. Der oben angeführten Konstitutionsformel entspricht die Tatsache, daß es in Chloroformlösung glatt 2 Atome Brom addiert. Verdampft man die Lösung, so hinterbleibt ein fester Rückstand, der aus Alkohol in farblosen Blättchen (Schmp. 146—147° unter Zersetzung) krystallisiert. Die Substanz ist das Dibromid des Acetylproduktes,

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix} > CBr.CHBr.(O.CO\,CH_3).$$

0.1731 g Sbst.: 0.1652 g AgBr.

$C_{16}H_{12}O_2B_{12}$. Ber. Br 40.4. Gef. Br 40.6.

Daß das Acetat, wie auch das *O*-Benzoat des Formyl-fluorens farblos sind, obwohl sie die sonst farbige Gruppierung $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix} > C:C$ enthalten, ist nicht auffallend, wenn man bedenkt, daß auch das Benzal-fluoren, wenigstens in krystallisiertem Zustand, farblos ist, und daß den Acylgruppen eine farbaufhellende, »hypsochrome« Wirkung eigen ist [1]).

Einwirkung von Ammoniak auf Formyl-fluoren.

Leitet man trocknes Ammoniakgas in eine etwa 40-prozentige, kalte Benzollösung von Formyl-fluoren, so scheidet sich zunächst nichts aus. Nach einer halben Stunde weiteren Einleitens erstarrt die Flüssigkeit zu einem farblosen Krystallbrei, der aus dünnen, verfilzten Nädelchen besteht. Aus Benzol unter Zusatz von etwas Petroläther läßt sich die Substanz umkrystallisieren. In Alkohol, Äther, Chloroform ist sie leicht löslich, sintert bei 110° und schmilzt bei 148—149° unter Ammoniakabgabe und Gelbfärbung. Auch bei längerem Aufbewahren färbt sie sich allmählich dunkelgelb. Nach der Zusammensetzung ist sie entweder als Imino-methyl-fluoren (I) oder als Aminomethylen-fluoren (II) aufzufassen.

$$\text{I.}\ \begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH.CH:NH \qquad \text{II.}\ \begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix} > C:CH.NH_2.$$

Die Farblosigkeit spricht zugunsten der ersten Formel.

0.1197 g Sbst.: 0.3820 g CO_2, 0.0656 g H_2O. — 0.1386 g Sbst.: 8.8 ccm N (18.5°, 736 mm).

---

[1]) Vergl. H. Kauffmann, Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution etc. Aus Ahrens Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge 9, 319 [1904].

$C_{14}H_{11}N$. Ber. C 87.0, H 5.7, N 7.2.
Gef. » 87.0, » 6.1, » 7.2.

Wenn man dieses Ammoniakderivat über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht es im Sinne der Gleichung

$$2\,C_{14}H_{11}N = NH_3 + C_{28}H_{19}N$$

unter Ammoniakabgabe in einen neuen, intensiv gelben, schwer löslichen Körper über. Auch wenn man mit Eisessig erhitzt, erfolgt dieselbe Reaktion, und das gelbe Produkt krystallisiert aus. Schließlich kann man es auch direkt darstellen, wenn man eine etwa 20-prozentige Lösung des Formylfluorens in Äther mit Ammoniakgas sättigt. Die Lösung färbt sich dabei rotgelb. Wird nach einigem Stehen der Äther vertrieben, so hinterbleibt der gelbe Körper als Rückstand. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, obwohl er ihnen eine gelbe Farbe verleiht. Auch in siedendem Toluol löst er sich sehr schwer. Am besten krystallisiert man aus siedendem Nitrobenzol um und erhält dann kleine goldgelbe Prismen, die bei 316—317° schmelzen.

0.1284 g Sbst.: 0.4280 g CO_2, 0.0598 g H_2O. — 0.1247 g Sbst.: 0.4174 g CO_2, 0.0574 g H_2O. — 0.1958 g Sbst.: 6.9 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{28}H_{19}N$. Ber. C 91.0, H 5.1, N 3.8.
Gef. » 90.9, 91.3, » 5.2, 5.1, » 4.0.

Von alkoholischer Kalilauge oder Natriumäthylatlösung wird die Substanz mit intensiv bläulichroter Farbe aufgenommen, die der einer alkalischen Jodeosinlösung ähnlich ist. Beim Stehen verschwindet die Farbe langsam. Die Entstehung und das Verhalten dieser Substanz läßt sich am einfachsten durch folgende Formeln erklären, wobei mit der Salzbildung und dem Farbwechsel eine Umlagerung zu einer desmotropen Form wie bei den Indicatoren angenommen wird:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH:N.CH:C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C:CH.NH.CH:C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}$$

gelbe, unlösliche Form — bläulichrote, alkalilösliche Form.

Einwirkung von primären und sekundären Aminen auf Formyl-fluoren.

Die Anilin-Verbindung des Formyl-fluorens ist schon früher (a. a. O.) beschrieben worden. Ihrer intensiv gelben Farbe wegen muß sie als Enol-Derivat

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C:CH.NH.C_6H_5$$

aufgefaßt werden. Dem entspricht auch ihr Verhalten gegen Brom in Chloroformlösung. Sowohl die gelbe Farbe der Lösung, wie auch

die des Broms verschwinden beim Zusammengeben gleichmolekularer Mengen sofort. Der Bromaddition folgt allerdings eine Zersetzung auf dem Fuße, indem sich bromwasserstoffsaures Anilin ausscheidet.

Eine weitere Stütze für die obige Formel ist die Tatsache, daß sekundäre Amine ebenfalls intensiv gelbe Kondensationsprodukte liefern:

$$\text{I.}\ \begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C:CH.N<\!\!\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix} \qquad \text{II.}\ \begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C:CH.N<\!\!\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH_2.$$

Formyl-fluoren wird in der berechneten Menge Äthyl-anilin gelöst. Nach kurzer Zeit erwärmt und trübt sich die Masse. Unter Ausscheidung von Wassertröpfchen entsteht ein dickflüssiges Öl, das nach einigem Stehen beim Anreiben mit Alkohol krystallinisch erstarrt. Aus einer nicht zu heißen alkoholischen Lösung oder aus Petroläther krystallisiert das Mono-äthylanilid des Formyl-fluorens (I) in feinen kanariengelben Prismen vom Schmp. 95—96°. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln löslich.

0.1580 g Sbst: 0.5130 g CO_2, 0.0918 g H_2O. — 0.2360 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{22}H_{19}N$. Ber. C 88.9, H 6.4, N 4.7.
Gef. » 88.6, » 6.5, » 4.7.

Das Piperidinderivat des Formyl-fluorens (II) wurde in alkoholischer Lösung (1 : 2) dargestellt. Beim Zusammengeben erwärmt sich die Lösung, trübt sich nach kurzer Zeit und erstarrt zu einem Krystallbrei.

Aus heißem Alkohol krystallisieren gelbe Täfelchen, die sich beim Erwärmen in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht lösen.

0.1360 g Sbst.: 0.4335 g CO_2, 0.090 g H_2O. — 0.1566 g Sbst.: 7.7 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{19}H_{19}N$. Ber. C 87.3, H 7.3, N 5.4.
Gef. » 86.9, » 7.4, » 5.5.

Die Oxime des Formyl-fluorens, $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH.CH:N(OH)$.

Die beiden stereomeren Oxime des Formyl-fluorens bilden sich bei der Einwirkung von Hydroxylamin neben einander, wie dies z. B. auch beim Zimtaldoxim [1]) der Fall ist. Doch ist die niedriger schmelzende Form (nach Analogie mit dem Zimtaldoxim würde dies die *anti*-Form sein) in größerer Menge vorhanden. Die Farblosigkeit der

[1]) Dollfus, diese Berichte **25**, 1919 [1892]; Bamberger, Goldschmidt, ebenda **27**, 3428 [1894].

beiden Oxime steht im Einklang mit obiger Formel. Sie sind im Gegensatz zu den oben beschriebenen Anilinderivaten Abkömmlinge der Aldoform.

Zur Darstellung der Oxime muß man reines krystallisiertes Formyl-fluoren benutzen, da eine Beimengung des Polymeren, das in flüssigen, destillierten Präparaten immer vorhanden ist, die Reinigung verhindert.

0.7 g Natrium wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 2.4 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 ccm Wasser versetzt. Ohne Rücksicht auf das abgeschiedene Kochsalz wurde dann eine Lösung von 6 g Formylfluoren in der achtfachen Menge Alkohol hinzugefügt. Nach einigem Stehen wurde unter schwachem Erwärmen mit Wasser auf ca. 50° bis zur bleibenden Trübung verdünnt. Beim Erkalten scheidet sich das Produkt krystallinisch ab. Wenn man dieses mit leicht flüchtigem Ligroin (Sdp. 75—85°) kocht, so bleibt das höher schmelzende Isomere zurück, und aus der Lösung krystallisiert beim Erkalten das α-Oxim in feinen farblosen Nadeln. Sie schmelzen bei 132—133°, die Schmelze färbt sich beim weiteren Erhitzen von ca. 166° an gelbrot. In Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform ist die Substanz leicht löslich. In warmer Natronlauge löst sie sich unter Gelbfärbung; aus der erkaltenden, mit überschüssiger Lauge versetzten Lösung krystallisieren farblose Blättchen — anscheinend das Natriumsalz — aus.

0.1394 g Sbst.: 0.4112 g CO_2, 0.0666 g H_2O. — 0.2363 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{14}H_{11}ON$. Ber. C 80.3, H 5.3, N 6.7.
Gef. » 80.4, » 5.3, » 6.6.

Das isomere β-Oxim, wahrscheinlich die *syn*-Form, kann auch aus dem eben beschriebenen in bekannter Weise[1]) durch Umlagerung mit Chlorwasserstoff dargestellt werden.

2 g α-Oxim vom Schmp. 132—133° wurden in 20 ccm absolutem Äther gelöst und unter Kühlung mit Salzsäuregas behandelt. Das ausgefallene salzsaure Salz wurde sofort mit konzentrierter Sodalösung, die mit Äther überschichtet war, zersetzt. Der nach dem Abdunsten des Äthers verbleibende Rückstand wurde in wenig warmem Toluol gelöst. Durch Zusatz von Petroläther ließ sich das neue Oxim zur Krystallisation bringen.

Das β-Oxim bildet ganz ähnliche, farblose Nadeln wie sein Isomeres. Es schmilzt unter Gelbfärbung bei 166—167°. In Äther und in Petroläther ist es schwerer löslich als die α-Verbindung. In warmer Natronlauge löst es sich mit gelber Farbe. Aus der stark alkalischen Lösung krystallisieren beim Erkalten farblose Nadeln.

0.1372 g Sbst.: 0.4032 g CO_2, 0.0642 g H_2O. — 0.1982 g Sbst.: 11.8 ccm N (16°, 730 mm).

[1]) E. Beckmann, diese Berichte **22**, 432 [1889].

$C_{14}H_{11}ON$. Ber. C 80.3, H 5.3, N 6.7.
Gef. » 80.1, » 5.2, » 6.7.

9-Cyan-fluoren (Diphenylen-acetonitril), $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}>CH.CN$.

Nach der von W. Steinkopf[1]) angegebenen Methode mittels Thionylchlorid kann man den beiden stereoisomeren Oximen Wasser entziehen und erhält so das Cyan-fluoren. Zur Unterscheidung von *syn*- und *anti*-Form läßt sich dieses Verfahren nicht benutzen — offenbar, weil die freiwerdende Salzsäure aus der *anti*-Form die der Wasserabspaltung allein zugängliche *syn*-Form durch Umlagerung zu erzeugen vermag.

4 g *α*- oder *β*-Formyl-fluoren-oxim wurden in 60 ccm absoluten Äthers gelöst und mit 2.2 g Thionylchlorid versetzt. Die Lösung erwärmte sich dabei öfters bis zum Sieden des Äthers, und es bildete sich ein krystallinischer Niederschlag. Es wurde nun bis zum Aufhören der Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff erwärmt und abgedunstet. Der Rückstand ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Das auf diese Weise dargestellte 9-Cyan-fluoren bildet lange, glänzende, farblose Krystallnadeln von quadratischem Querschnitt, die nach vorherigem Sintern bei 151—152° schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in kochendem Wasser und Petroläther, in den übrigen organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht, in der Kälte mäßig löslich.

0.2062 g Sbst.: 0.6627 g CO_2, 0.0908 g H_2O. — 0.1332 g Sbst.: 8.6 ccm N (16°, 739 mm).

$C_{14}H_9N$. Ber. C 87.9, H 4.7, N 7.3.
Gef. » 87.6, » 4.9, » 7.4.

Die Substanz ist dadurch gut charakterisiert, daß sie sich — obwohl selbst farblos — mit hellgelber Farbe und auffallender bläulich-grüner Fluorescenz in warmer Natronlauge auflöst. Beim Ansäuern fällt unverändertes Cyan-fluoren aus. Die Substanz ist also zur Salzbildung befähigt, wobei wohl die Umlagerung in eine Imin-Form angenommen werden muß.

Durch Behandeln mit Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd wird Fluorenon gebildet.

Durch Verseifung mit Säuren kann man das Cyan-fluoren in die Diphenylen-essigsäure überführen.

1 g Cyan-fluoren wurde mit 6 ccm konzentrierter Salzsäure einige Stunden im Rohr auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Rohres

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **81**, 107 [1910].

verdünnt, filtriert und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge behandelt. Durch Ausschütteln mit Äther wurden kleine Mengen von Nebenprodukten entfernt und durch Ansäuern die Diphenylen-essigsäure (Schmp. 220—22[illegible]) gefällt.

0.1398 g Sbst.: 0.4082 g CO_2, 0.0629 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_2$. Ber. C 80.0, H 4.8.
Gef. » 79.6, » 5.0.

Es scheint noch nicht bekannt zu sein, daß die Diphenylen-essigsäure in alkalischer Lösung unbeständig ist. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trübt sich die Lösung unter Abscheidung von Fluoren.

Benzoyl-hydrazid des Formyl-fluorens,

$[C_6H_4]_2CH.CH:N.NH.CO.C_6H_5$ oder $[C_6H_4]_2C:CH.NH.NH.CO.C_6H_5$.

2 g Formyl-fluoren wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 1.4 g Benzoylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad krystallisierte das Kondensationsprodukt aus.

Aus Eisessig erhält man es in hellgelben, glänzenden Krystallnadeln (Schmp. 233—234°). Es ist schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Chloroform usw.

0.1311 g Sbst.: 0.3860 g CO_2, 0.0645 g H_2O. — 0.1804 g Sbst.: 14.5 ccm N (16°, 722 mm).

$C_{21}H_{16}ON_2$. Ber. C 80.7, H 5.2, N 9.0.
Gef. » 80.3, » 5.5, » 9.0.

Das Phenylhydrazon des Formyl-fluorens

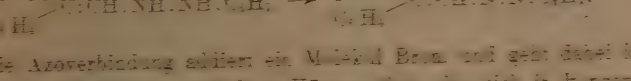
ist schon früher beschrieben worden (a. a. O., S. 788). Beim Stehen an der Luft färbt es sich rotgelb. Auch seine Lösungen verändern ihre Farbe, wenn sie an der Luft stehen, und nehmen beim Durchleiten von Luft rasch eine intensiv rote Farbe an. Beim Verdunsten solcher Lösungen erhält man ein Oxydationsprodukt, das sich rascher mit Hilfe von Eisenchlorid, Quecksilberoxyd oder Kaliumpermanganat darstellen läßt.

2 g Phenylhydrazon des Formylfluorens wurden in 15 ccm Aceton gelöst und durch Kochen mit 0.4 g fein pulverisiertem Kaliumpermanganat oxydiert. Nach dem Verdampfen des Acetons wird der Rückstand mit wenig Xylol erwärmt und die dunkelrote Lösung mit Petroläther versetzt. Beim Erkalten krystallisieren dann feine, glänzende, alizarinrote Nadeln vom Schmp. 155—156°. In Alkohol, Äther, Benzol ist die Substanz leicht löslich, schwer in Petroläther. Die Lösungen zeigen etwa die Farbnuance des Kaliumbichromats. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich Spuren mit einem sehr intensiven Purpurrot.

0.1538 g Sbst.: 0.4938 g CO_2, 0.0745 g H_2O. — 0.1508 g Sbst.: 0.4696 g CO_2, 0.0680 g H_2O. — 0.0906 g Sbst.: 8.3 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{20}H_{14}N_2$. Ber. C 85.1, H 5.0, N 9.9.
Gef. » 85.0, 84.9, » 5.3, 5.0, » 10.3.

In dieser Substanz liegt offenbar eine Azoverbindung vor. Die aus dem Phenylhydrazonderivat entstehen kann, wenn dieses in der tautomeren Form reagiert:



Die Azoverbindung addiert ein Molekül Brom und geht dabei in einen nach dunkler rot gefärbten Körper über, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe löst. Er läßt sich schwer rein darstellen, weil bei der Einwirkung von Brom etwas zu viel Brom aufgenommen wird. Bringt man zwei Moleküle Brom mit einem Molekül Azoverbindung in Chloroformlösung zusammen, so entweicht sich Bromwasserstoff, in dem die Flüssigkeit sich blauschwarz färbt. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Aceton in dunkelroten Nadeln (Schmp. 210—211°), ist in Alkohol nicht ganz leicht, in Chloroform, Äther, Benzol leichter löslich und wird von konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe aufgenommen. Es hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{21}N_2Br_3$ und ist ein *p*-Brom-benzolazo-methylen-fluoren-dibromid, dessen Konstitution daraus hervorgeht, daß man es glatter aus dem *p*-Bromphenylhydrazin gewinnen kann. Das eine Bromatom ist also substituierend in die para-Stellung des dem Phenylhydrazin angehörigen Benzolkerns eingetreten.

p-Brom-phenylhydrazon des Formyl-fluorens.

$[C_6H_4]_2C{:}CH.CH{:}N.NH.C_6H_4.Br$ oder $[C_6H_4]_2C{:}CH.NH.NH.C_6H_4.Br$.

Zu einer alkoholischen Lösung von 8 g reinem Formyl-fluoren wurde eine heiße Lösung von 5 g *p*-Bromphenylhydrazin gegeben. Nach kurzer Zeit schied sich das Kondensationsprodukt in sehr guter Ausbeute aus. Aus Aceton unter Zusatz von etwas schwefliger Säure kry-allisiert gelbe bis bräunlichgelbe, glänzende Blättchen, die bei 158—159° unter Zersetzung schmelzen.

0.1[illegible] g Subst.: 0.386[illegible] g CO_2, 0.0[illegible] g H_2O. — 0.1[illegible] g Subst.: 0.0890 g AgBr.

$C_{20}H_{15}N_2Br$. Ber. C 66.1, H 4.1, Br 22.0.
Gef. » 65.9, » 4.2, » 22.1.

Die Substanz ist in warmem Aceton, Benzol, Chloroform, Äther leicht, etwas weniger in Alkohol löslich. An der Luft werden die Lösungen ebenso wie die des Phenylhydrazons rot.

p-Brom-benzolazo-methylen-fluoren,
$[C_6H_4]_2C{:}CH.N{:}N.C_6H_4.Br$.

Das *p*-Bromphenylhydrazon des Formyl-fluorens wurde in derselben Weise mit Kaliumpermanganat oxydiert, wie es beim Phe-

nylhydrazon beschrieben worden ist. Das Oxydationsprodukt krystallisiert in tiefroten, glänzenden Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer (Schmp. 187—188°). Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiver prachtvoll violetter Farbe.

0.1520 g Sbst.: 0.3751 g CO_2, 0.0478 g H_2O. — 0.1606 g Sbst.: 0.0838 g AgBr.

$C_{20}H_{13}N_2Br$. Ber. C 66.5, H 3.6, Br 22.1.
Gef. » 66.2, » 3.6, » 22.2.

Wenn man die Chloroformlösung dieses Körpers mit der einem Molekül entsprechenden Menge Brom versetzt, so tritt sofort eine Blauschwarzfärbung ein. Krystallisiert man nach dem Verdunsten des Chloroforms den Rückstand aus Aceton um, so erhält man die schon oben beschriebenen tief dunkelroten, feinen Nädelchen vom Schmp. 210—211°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe lösen.

$[C_6H_4]_2CBr.CHBr.N:N.C_6H_4.Br$.

0.1370 g Sbst.: 6.8 ccm N (12°, 743 mm). — 0.1176 g Sbst.: 0.1268 g AgBr.

$C_{20}H_{13}N_2Br_3$. Ber. N 5.4, Br 46.1.
Gef. » 5.8, » 45.9.

Hydrazon des Formyl-fluorens,
$[C_6H_4]_2CH.CH:N.N:CH.CH[C_6H_4]_2$
oder $[C_6H_4]_2C:CH.NH.NH.CH:C[C_6H_4]_2$.

Das Hydrazon erhält man am besten, indem man zu einer alkoholischen Lösung von reinem Formyl-fluoren Hydrazinhydrat, das in Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig gelöst wurde, hinzufügt. In wenigen Augenblicken erstarrt die Flüssigkeit zu einem farblosen Brei feiner seideglänzender Nädelchen, der sich in Berührung mit Luft bald rosa färbt. Die Substanz läßt sich aus Benzol umkrystallisieren, wenn man die Einwirkung des Luftsauerstoffs ausschließt. Im andern Fall tritt allmählich immer intensiver werdende Rotfärbung auf. Auch beim Schmelzen (158—160°) färbt sich die Masse rot. Um das Oxydationsprodukt zu fassen, haben wir die Benzollösung mit Quecksilberoxyd gekocht. Die Lösung wird dunkelrot, und beim Erkalten krystallisiert das

Azo-methylen-fluoren, $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>C:CH.N:N.CH:C<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}$,

in mikroskopischen, tief dunkelroten, glänzenden Prismen mit blauem Oberflächenschimmer aus. Aus Toluol umkrystallisiert, schmilzt es bei ca. 290°.

0.1236 g Sbst.: 0.3986 g CO_2, 0.0492 g H_2O. — 0.1224 g Sbst.: 8.3 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{28}H_{18}N_2$. Ber. C 87.9, H 4.5, N 7.5.
Gef. » 87.9, » 4.7, » 7.3.

Cyanhydrin des Formyl-fluorens (Diphenylen-milchsäure-nitril), $[C_6H_4]_2.CH.CH(OH).CN$.

4 g krystallisiertes Formyl-fluoren wurden in 4 ccm Alkohol gelöst, 1.4 g pulverisiertes Cyankalium eingetragen und mit 6 cm ca. 15-prozentiger Salzsäure tropfenweise versetzt. Die ganze Flüssigkeit erstarrte zu einer farblosen Masse, die mit Wasser angerührt, abfiltriert und nach dem Trocknen aus Toluol umkrystallisiert wurde. Man erhält farblose, seideglänzende, dünne Nädelchen, Schmp. 142—143°, in quantitativer Ausbeute. Die Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich. Einige Grade über dem Schmelzpunkte spaltet sie die addierte Blausäure wieder ab.

0.1697 g Sbst.: 0.5068 g CO_2, 0.0766 g H_2O. — 0.1658 g Sbst.: 9.3 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{15}H_{11}ON$. Ber. C 81.4, H 5.0, N 6.3.
Gef. » 81.5, » 5.0, » 6.0.

Durch Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd wird das Cyanhydrin in Fluorenon übergeführt.

Diphenylen-milchsäure, $[C_6H_4]_2CH.CH(OH).COOH$.

Die Säure entsteht glatt aus dem Nitril, wenn man es mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 125° erhitzt. Aus Nitrobenzol krystallisiert die Säure in farblosen Blättchen vom Schmp. 194—195°. Sie ist in Alkohol, Äther, Eisessig ziemlich leicht, in Benzol schwer löslich. Setzt man zu der wäßrigen Lösung eine Eisenchloridlösung, die fast bis zur Farblosigkeit verdünnt ist, so beobachtet man eine deutliche Gelbfärbung, die namentlich für Oxysäuren charakteristisch ist[1]).

0.1542 g Sbst.: 0.4222 g CO_2, 0.0702 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_3$. Ber. C 75.0, H 5.0.
Gef. » 74.7, » 5.1.

Verhalten des Diphenylen-milchsäurenitrils gegen Kaliumäthylat.

Ein eigenartiges Verhalten zeigt das Diphenylen-milchsäurenitril beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von etwas Kaliumäthylat

[1]) Landwehr, diese Berichte **19**, 2726 [1886].

(0.25 g Kalium auf 4 g Nitril). Die Lösung färbt sich dunkelbraun und scheidet beim Verdünnen mit Wasser eine intensiv gelb gefärbte Substanz ab. Das gleiche Resultat findet man, wenn man Formyl-fluoren direkt mit Cyankalium behandelt.

3 g Formyl-fluoren in der dreifachen Menge Alkohol gelöst, wurde mit einer Lösung von 1 g Cyankalium (1 Mol.) in 4 g Wasser versetzt und eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die dunkelbraune Flüssigkeit erstarrte beim Abkühlen zu einem Brei der erwähnten gelben Nädelchen.

Bei dieser Reaktion wird nur die Hälfte des Nitrils in diesen Körper übergeführt, die andere Hälfte verwandelt sich in die Kaliumverbindung des Formyl-fluorens.

Die gelbe Substanz läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren, schmilzt bei 109—110° und ist in den organischen Medien mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich.

0.1408 g Sbst: 0.4584 g CO_2, 0.0572 g H_2O. — 0.1790 g Sbst.: 10.4 ccm N (14.5°, 735 mm).

$C_{15}H_9N$. Ber. C 88.7, H 4.4, N 6.9.
Gef. » 88.8, » 4.5, » 6.7.

Mol.-Gewicht: 0.1380 g Sbst. in 15 g Benzol: $\Delta = 0.240°$. — 0.3133 g Sbst. in 15 g Benzol: $\Delta = 0.513°$.

Mol.-Gew. Ber. 203. Gef. 187, 197.

Der Körper ist aus dem Diphenylen-milchsäurenitril durch Wasserabspaltung entstanden und kann demnach als Cyan-methylen-fluoren,

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C{:}CH.CN,$$

aufgefaßt werden. Auffallend ist die große Beständigkeit gegen verseifende Mittel. Stundenlanges Kochen mit 30-prozentiger Kalilauge, Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 180° lassen den Körper ganz unverändert. Ebenso wenig wird er durch Eisessig und Kaliumbichromat angegriffen; auch Brom wirkt nicht ein. Dagegen wird er durch Kaliumpermanganat in kochender Acetonlösung in Fluorenon übergeführt. Alkoholische Kalilauge löst ihn bei 150° allmählich unter Ammoniakabspaltung zu einer tiefblauen Flüssigkeit, deren Farbe beim Stehen an der Luft verblaßt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein harziges Produkt ab, das nicht weiter untersucht worden ist.

Einwirkung von Brom auf Formyl-fluoren.

Wenn man zu einer Chloroformlösung des Formyl-fluorens Brom hinzufügt, so verschwindet die Farbe desselben sofort, und eine schwache Bromwasserstoff-Entwicklung macht sich bemerklich. Das

Bromierungsprodukt, das man durch Eindampfen der Lösung erhält, ist ein gelbes Öl, das sich nicht reinigen läßt, da es sich bei dem Versuch der Vakuumdestillation zersetzt. Mit Phenylhydrazin reagiert es unter Wärmeentwicklung. In Alkohol löst es sich leicht auf. Nach einigem Stehen krystallisierten farblose Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 119—120° schmelzen.

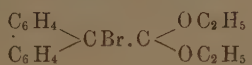
0.1938 g Sbst.: 0.4410 g CO_2, 0.0976 g H_2O. — 0.2110 g Sbst.: 0.1134 g AgBr. — 0.1936 g Sbst.: 0.1034 g AgBr.

$C_{18}H_{19}O_2Br$. Ber. C 62.3, H 5.5, Br 23.0.
Gef. » 62.1, » 5.6, » 22.9, 22.7.

Mol.-Gewicht: 1.7969 g Sbst. in 17 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.166°.

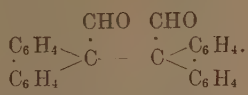
Mol.-Gew. Ber. 347. Gef. 324.

Nach den Analysenresultaten ist es nicht zweifelhaft, daß das ölige Bromierungsprodukt durch Alkohol in das »Acetal« des Formyl-9-brom-fluorens übergeführt worden ist und daß der Substanz die Formel



zukommt.

Di-biphenylen-bernsteinaldehyd,



Wenn man alkoholische Lösungen des Formyl-fluorens mit Eisenchlorid versetzt, so beobachtet man keine Färbung, sondern es entsteht ein farbloser Niederschlag, der das Produkt der Oxydationswirkung des Ferrichlorids ist. Dies geht daraus hervor, daß sich in der Flüssigkeit nachher Ferrochlorid vorfindet. Die gleiche Oxydation kann man mit Kupferacetatlösung erreichen. Kocht man Formylfluoren in alkoholischer Lösung damit, so fällt Kupferoxydul aus. Die Mutterlauge scheidet auf Wasserzusatz das Oxydationsprodukt in etwa 50-prozentiger Ausbeute ab. Als bestes Verfahren hat sich Folgendes bewährt:

Eine etwa 50-prozentige Eisenchloridlösung wird mit der zwei- bis dreifachen Menge Eisessig versetzt. Diese Lösung wird im Überschuß zu einer solchen von Formyl-fluoren in der fünf- bis sechsfachen Menge Eisessig zugesetzt und die Flüssigkeit einige Zeit gekocht. Nach dem Erkalten fällt Wasser einen feinen, gelblichen Niederschlag aus, der aus heißem Eisessig in farblosen, glänzenden Prismen krystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz erreicht ca. 70%. Der Körper schmilzt bei 215—216° und ist in Benzol, Chloroform und Aceton ziemlich leicht, in Alkohol und Äther weniger löslich. Die

Verbrennung dieser hochmolekularen Substanz machte Schwierigkeiten, die sich aber nach dem von R. Scholl[1]) angegebenen Verfahren leicht beseitigen ließen.

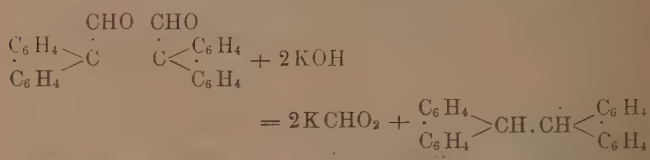
0.2824 g Sbst.: 0.9002 g CO_2, 0.1204 g H_2O. — 0.2272 g Sbst.: 0.7238 g CO_2, 0.0978 g H_2O.

$C_{28}H_{18}O_2$. Ber. C 87.0, H 4.7.
Gef. » 86.9, 86.9, » 4.8, 4.8.

0.3422 g Sbst. in 20.1 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.245°. — 0.2630 g Sbst. in 15.6 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.330°.

$C_{28}H_{18}O_2$. Ber. Mol.-Gew. 386. Gef. Mol.-Gew. 354, 368.

Das bewegliche Wasserstoffatom des Formyl-fluorens wird also unter Verkettung zweier Reste aboxydiert. Es ist bemerkenswert, daß es beim Kochen der Eisessiglösung mit Zinkspänen ebenso leicht wieder unter Sprengung der Kohlenstoffbindung aufgenommen wird. Man erhält Formyl-fluoren zurück. Als Beweis für die oben angegebene Formel kann die Spaltung durch alkoholisches Kali in Kaliumformiat und Di-biphenylen-äthan angesehen werden.



Am besten bereitet man sich eine alkoholisch-ätherische Kaliumäthylatlösung, die mit einer Spur Wasser und der berechneten Menge des pulverisierten Oxydationsprodukts am Rückflußkühler gekocht wird. Die suspendierte Substanz wird bald durch einen krystallinischen Niederschlag ersetzt, den man mit Benzol auskocht. Im Rückstand bleibt dann ameisensaures Kalium, aus der filtrierten Lösung krystallisiert das bekannte Dibiphenylenäthan in farblosen Nadeln (Schmp. 244—245°, Ausbeute ca. 85 % der theoretischen Menge).

0.1358 g Sbst.: 0.4680 g CO_2, 0.0684 g H_2O.

$C_{26}H_{18}$. Ber. C 94.5, H 5.5.
Gef. » 94.0, » 5.7.

---

[1]) Diese Berichte **43**, 342 Anm. [1910].

437. M. Kauffmann und D. Vorländer: Über den Nachweis des Cholins, nebst Beiträgen zur Kenntnis des Trimethylamins.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universisät Halle a. S.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1910.)

Cholin ist nicht so leicht nachzuweisen, als in vielen Fällen angenommen wird. Donath[1]) glaubt, durch sägeförmige Krystalle eines Platinchloriddoppelsalzes das Cholin in der Lumbalflüssigkeit nachgewiesen zu haben. Mott[2]) gibt Zeichnungen oktaedrischer Krystalle eines Platinchloridsalzes, das er aus 15-prozentigem Alkohol krystallisiert hat und für Cholin als charakteristisch ansieht, obgleich die Existenz eines regulären oktaedrischen Cholin-Platinchlorids noch in Frage steht.

1. Das Chloroplatinat des Cholins.

Ein oktaedrisches Cholin-Platinchlorid hat zuerst Hundeshagen[3]) aus verdünntem Alkohol als wasserfreies Salz erhalten, während Jahns[4]) unter den gleichen Bedingungen 1 Molekül Krystallwasser darin fand[5]). Gulewitsch[6]), der sich eingehend mit dem Cholin beschäftigte, hat dagegen Oktaeder des Cholinchloridplatinats überhaupt nicht angetroffen.

Wir haben zunächst die verschiedenen Angaben über das Chloroplatinat nachgeprüft. Cholinchlorid wurde nach Wurtz aus Äthylenoxyd und Trimethylamin hergestellt. Dabei ergab sich, daß das Präparat stets Trimethylaminhydrochlorid enthält, weil das Cholin sich sowohl in wäßriger, alkalischer Lösung, als auch in salzsaurer Flüssigkeit bei genügender Konzentration in der Wärme immer ein wenig zersetzt. Auch das käufliche Cholinchlorid enthält stets Trimethylaminhydrochlorid. Wir fanden, daß das Trimethylamin sich entfernen läßt, wenn man die kalte, verdünnte Lösung der Cholinbase mit Barytwasser oder Silberoxyd versetzt und während einiger Tage einen kohlensäurefreien Luftstrom hindurchsaugt. Die Ausbeute betrug mit dieser Modifikation 76 % der Theorie.

Da das Trimethylaminplatinchlorid in Oktaedern krystallisiert, so ist besonders hervorzuheben, daß die von uns angewandte Cholinchloridlösung kein Trimethylamin oder nur äußerst geringe Spuren

---

[1]) Ztschr. f. physiol. Chem. **39**, 529. [2]) Path. d. Nervensyst. S. 70.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **28**, 246. [4]) Diese Berichte **23**, 2973 [1890].
[5]) Vergl. auch E. Schulze und Maxwell, diese Berichte **22**, 1829 [1889].
[6]) Ztschr. f. physiol. Chem. **24**, 513.

davon enthielt, welche kaum durch den Geruch beim Übergießen mit kalter, verdünnter Natronlauge zu erkennen waren.

Das Cholinplatinchlorid läßt sich aus der wäßrigen, mit Platinchlorid versetzten Lösung des Cholinchlorids mit Alkohol und Äther als scheinbar amorpher, vielleicht äußerst fein krystallisierter, gelblicher Niederschlag ausfällen. Zum Umkrystallisieren verwendeten wir eine heiße Mischung von 4 Volumen Wasser und 5 Volumen Weingeist. Das Cholinplatinchlorid krystallisiert aus Alkohol-Wasser in regulären Formen, Oktaedern, Würfeln oder Kombinationen von Würfel und Oktaeder, welche zwischen gekreuzten Nikols unter dem Polarisationsmikroskop einheitlich optisch isotrop sind.

Wenn einige Autoren das reguläre Cholinplatinchlorid überhaupt nicht beobachtet haben, so liegt dies in dem Umstand, daß sie beim Umkrystallisieren nur mit wäßrigen Lösungen gearbeitet haben, welche das monokline[1]) wasserfreie Cholinplatinchlorid ergeben. Aus heißer, alkoholisch-wäßriger Lösung krystallisiert dagegen nach unseren Beobachtungen stets das reguläre Cholinplatinchlorid aus.

Wir haben in dem regulären Cholinplatinchlorid in Übereinstimmung mit Hundeshagen keine wesentliche Menge Wasser gefunden. Der Dimorphimus wird demnach nicht durch den Krystallwassergehalt der Salze hervorgerufen, sondern beide Salze sind wasserfrei und isomer.

0.9295 g des frisch umkrystallisierten, nur mit Alkohol und Äther gewaschenen, oktaedrischen Salzes verloren im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure nach 2 Tagen 2.5 mg, nach 26 Tagen im Ganzen 5 mg; d. i. etwa 0.5 %. Etwa ebensoviel verloren verschiedene andere Portionen des Salzes, welches beim Erwärmen im Trockenschrank bis auf 105° nicht weiter an Gewicht abnimmt. Die Analyse des im Vakuum getrockneten Salzes ergibt, daß es wasserfrei ist.

Es ist nach dem Trocknen unverändert in seiner regulären Krystallgestalt und nicht hygroskopisch.

0.1870 g Sbst.: 0.1360 g CO_2, 0.0836 g H_2O. — 0.1804 g Sbst.: 0.1300 g CO_2, 0.0790 g H_2O. — 0.3013 g Sbst.: 13.0 ccm N (20°, 759 mm). — 0.3349 g Sbst.: 14.0 ccm N (24°, 761 mm). — 0.3191 g Sbst.: 0.4412 g AgCl. — 0.4892 g Sbst.: 0.6798 g AgCl. — 0.3264 g Sbst.: 0.1030 g Pt. — 0.4225 g Sbst.: 0.1339 g Pt. — 0.3103 g Sbst.: 0.0971 g Pt. — 0.1711 g Sbst.: 0.0543 g Pt. — 0.2449 g Sbst.: 0.0781 g Pt.

$C_{10}H_{28}O_2N_2Cl_6Pt$. Ber. C 19.5, H 4.6, N 4.6.
Gef. » 19.8, 19.7, » 5.0, 4.8, » 4,9, 4.7.
Ber. Cl 34.6, Pt 31.7.
Gef. » 34.2, 34.4, » 31.6, 31.7, 31.3, 31.7, 31.9.

---

[1]) »Rhombische« Krystalle haben wir nicht erhalten. Die entsprechende Angabe in der Literatur beruht vielleicht auf einem Irrtum, da monokline Platten auch das Ausschen von Rhomben haben können. Vergl. Rinne, diese Berichte **18**, 2520 [1885].

Daß das monokline Salz im frisch krystallisierten Zustande gleichfalls kein Krystallwasser enthält, wurde durch besondere Versuche festgestellt: Gef. Pt 31.4 und 31.5. Es ist nach dem völligen Trocknen bei 95—105° oder im Vakuum nicht hygroskopisch und sogar als Pulver luftbeständig. Im Vergleich zum oktaedrischen Salz ist das monokline Salz etwas dunkler orange gefärbt.

Als spez. Gewicht ergab sich durch Wägung unter Toluol beim monoklinen Salz 1.880, beim oktaedrischen 1.896.

Die beiden Salze sind in Wasser äußerst leicht löslich und schmelzen bei 215—240° unter Aufschäumen; die Schmelzpunkte sind nicht genau, weil die Salze vor dem Schmelzen sich teilweise zersetzen.

2. Nachweis von Cholin mittels der Dimorphie der Platinchloridverbindungen.

Daß man mit Würfeln und Oktaedern, sägeförmig oder anders geformten regulären Krystallen eines Chloroplatinats kein Cholin erkennen kann, ist ohne weiteres vorauszusetzen. Die darauf gestützten Angaben über das Vorkommen von Cholin in der Lumbalflüssigkeit des Rückenmarks erwiesen sich sämtlich als irrtümlich[1]). Dagegen fanden wir in dem Dimorphismus des Chloroplatinats ein überaus empfindliches Hilfsmittel zum Nachweis des Cholins. Die Krystallform der beiden Salze, des monoklinen und des regulären Cholinplatinchlorids bleibt beim Erhitzen der trocknen Salze bis auf 180° unverändert. Sobald man jedoch das reguläre Salz in Wasser löst oder mit Alkohol befeuchtet an der Luft zerfließen läßt und dann durch Abdunsten oder Eindampfen aus der wäßrigen Lösung wieder abscheidet, so verwandelt es sich in das monokline Salz, dessen Formen unter dem Polarisationsmikroskop durch starke Doppelbrechung von dem regulären Salz genau zu unterscheiden sind. Andererseits kann man dieses monokline Salz durch Aufkochen mit einer Mischung gleicher Volume absoluten Alkohols und Wassers lösen und durch Auskrystallisieren beim Erkalten alsbald in das reguläre Salz zurückverwandeln. Die Umwandlung läßt sich beliebig oft an kleinsten Kryställchen, besonders leicht unter dem heizbaren Polarisationsmikroskop, verfolgen. Soweit uns bekannt, gibt es bisher weder unter den anorganischen, noch unter den organischen Chloroplatinaten einen solchen Dimorphismus. Um die so oft beobachteten

[1]) M. Kauffmann, Über den angeblichen Befund von Cholin in der Lumbalflüssigkeit. Neurolog. Zentralbl. **1908**, Nr. 6. Ztschr. f. physiol. Chem. **66**, 343 [1910].

regulären Platinsalze, die aus Mischungen von Wasser und Alkohol krystallisieren, auf Cholin zu prüfen, braucht man nur ein Kryställchen mit Wasser zu betupfen und einzudampfen: bleibt die Krystallform dabei optisch isotrop, so handelt es sich um Kalium, Ammonium, Trimethylammonium, Tetramethylammonium u. a., deren reguläre Platinchloridsalze mit Wasser unverändert bleiben. Verwandeln sie sich aber in stark doppeltbrechende Krystalle, so liegt sehr wahrscheinlich Cholin vor. Besonders der Gegensatz zum Neurin, dessen reguläres Chloroplatinat mit Wasser unverändert bleibt, tritt bei der Probe scharf hervor.

Zur weiteren Kennzeichnung des Cholins ist die wiederholt beschriebene, in Wasser nicht leicht lösliche Goldchloridverbindung sehr geeignet. Allerdings ist dabei zu beachten, daß auch Trimethylamin eine solche Goldverbindung gibt; beide sind optisch anisotrop.

Vor kurzem erschien von Malengreau und Lebailly eine Mitteilung über Homocholine[1]), die uns veranlaßte, diese Oxypropyltrimethyl-ammoniumverbindungen zu prüfen. Die Platinsalze, welche Hr. Malengreau uns freundlichst übersandte, zeigten nicht den Dimorphismus des Cholinplatinchlorids[2]).

3. Zersetzung des Cholins und Nachweis von Trimethylamin durch den Geruch.

Wenn die Probe mit Platinchlorid oder Goldchlorid versagt, so muß eine Salzmischung, die Cholinchlorid enthält, wenigstens beim Erhitzen und Destillieren mit stark konzentrierter Kalilauge Trimethylamin ergeben. Die geringsten Spuren von Trimethylamin und ähnlichen Aminen erkennt man, wie jedermann weiß, am Geruch. Nach unseren Versuchen sind $^1/_{2000000}$ g Trimethylamin noch deutlich nachzuweisen[3]). Ist der Geruch nicht wahrnehmbar, so kann kein Cholin in der zu untersuchenden Mischung vorhanden sein.

Bei diesen Versuchen haben wir einige Beobachtungen gemacht, welche noch wenig bekannt und doch der Beachtung würdig sind. Das Trimethylamin zeigt in höchst charakteristischer Weise eine Erscheinung, welche wir »Geruchsumschlag« nennen möchten: Eine Trimethylaminlösung hat zwar bei den ersten Riechproben den charakteristischen Geruch, dann erhält man den Eindruck eines Mono-

---

[1]) Ztschr. f. physiol. Chem. **67**, 35 [1910].

[2]) Bei dem γ-Homocholinplatinchlorid fanden wir Andeutungen von Dimorphismus, doch bildete das aus Wasser krystallisierende Platinsalz auch reguläre Formen, und die Löslichkeit der Salze ist von denen des Cholins verschieden.

[3]) Vergl. auch E. Fischer und Penzold, Ann. d. Chem. **239**, 131.

alkylamins und schließlich konstant von Ammoniak. Die Methylgruppen werden scheinbar vom Geruchssinn abgespalten bis zum Ammoniak. Meist genügt einmaliges, kurzes Riechen, um den Geruchsumschlag zu vollenden. Die Folge davon ist, daß man während einiger Minuten oder Stunden, zuweilen auch während mehrerer Tage, geringe Mengen von Trimethylamin überhaupt nicht mehr riecht, **größere Mengen nur als Ammoniak erkennt.**

Einen Geruchsumschlag zeigen viele andere übelriechende Stoffe in ähnlicher Weise wie Trimethylamin, z. B. Mercaptane, Thioäther, Acrylsäureester und Isonitrile, bei denen der anfangs widerliche Geruch sich beim Riechen nach wenigen Sekunden in einen angenehmen ätherischen verwandelt. Andere Stoffe, wie Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Phenylsenföl, wirken auch lähmend auf den Geruchssinn, geben aber keinen oder nicht so deutlichen Geruchsumschlag. Bei Phenolen, Dialkylanilinen, Indol, Skatol, Naphthalin, Benzaldehyd, Campher, Menthol, Äpfeläther, Fettsäuren und vielen anderen ist auch bei längerem Riechen keine Veränderung der Geruchsempfindung zu konstatieren, abgesehen natürlich von **deren Verminderung und Abstumpfung**[1]).

Der Geruchsumschlag gibt die Erklärung für einige Beobachtungen, die in der Literatur und auch in Lehrbüchern unrichtig gedeutet worden sind. Jene übelriechenden Stoffe sollen nämlich in reinem Zustande einen angenehm-ätherischen Geruch haben und nur in unreinem Zustande stinken: z. B. Methylisonitril nach Henry, Äthylsulfid nach Finkh[2]). Besonders die letztere Angabe, daß Thioäther nach dem Erhitzen mit Kupferpulver auf 260—300° ihren üblen Geruch verlieren und angenehm ätherisch riechen, hat Aufsehen gemacht. Jedoch nach unseren Versuchen beruhen alle diese Angaben auf Sinnestäuschung, verursacht durch Geruchsumschlag. Beim Probieren mit frischer Nase haben auch die reinsten Präparate ihren üblen Geruch, der dann sogleich angenehm ätherisch wird. Bei einiger Beschäftigung mit den Präparaten herrscht der angenehm-ätherische Geruch für Stunden und Tage allein vor.

---

[1]) Vergl. M. Kauffmann, Über eigentümliche Geruchsanomalien einiger chemischer Körper; Ztschr. f. Sinnesphysiologie **42**, 270 [1907]. Der Geruchsumschlag wurde dadurch erklärt, daß beim Riechen außer dem Riechnerven (Olfactorius) auch der Empfindungsnerv (Trigeminus) mit beteiligt ist. Das Ätherische, Beißende, Prickelnde wird durch letzteren Nerv vermittelt. Beim Riechen tritt nun bei einigen Stoffen rasch eine Betäubung des Olfactorius ein, während der Empfindungsnerv weiter funktioniert und also schließlich die ätherische usw. Geruchskomponente vermittelt.

[2]) Diese Berichte **27**, 1289 [1894].

Wir haben uns an die Arbeit gemacht und die sämtlichen Versuche von Finkh mit Äthylsulfid und Amylsulfid und Kupferpulver wiederholt; es waren 59 Einschlußrohre dazu erforderlich. Die Thioäther bewahren beim Erhitzen mit Kupferpulver ihre charakteristischen Eigenschaften, und sie bilden ebenso wie Trimethylamin, Acrylsäureester und Phenylisonitril vorzügliche Beispiele für den oben definierten Geruchsumschlag.

4. Verhalten des Cholins gegen Säurechloride.

Durch Erhitzen von Cholinchlorid mit Benzoylchlorid im Rohr auf 100° hat Nothnagel[1]) ein Benzoyl-cholin dargestellt, dessen Platinchloridsalz als sehr schwer löslich bezeichnet wird. Wir können diese Angaben bestätigen. Man erhält das Platinsalz leicht, auch ohne im Einschlußrohr zu erhitzen, durch 2—3-stündiges Erwärmen von Cholinchlorid mit überschüssigem Benzoylchlorid im Wasserbad. Aus der wäßrigen Lösung des Reaktionsprodukts fällt mit Platinchlorid das sogar in heißem Wasser schwer lösliche Chloroplatinat des Benzoyl-cholins aus, welches aus kochendem Wasser in doppeltbrechenden Pyramiden krystallisiert. Den Schmelzpunkt fanden wir übereinstimmend mit Nothnagel bei 206°.

Die Benzoylierung des Cholins läßt sich nach unseren Versuchen nicht in der Weise ausführen, daß man eine wäßrige, mit Alkalilauge übersättigte Cholinchloridlösung mit Benzoylchlorid schüttelt. Das Cholin ist so nicht nachzuweisen. Auch andere Versuche, das Cholin in Lösungen durch Acylierung in charakteristische Verbindungen zu verwandeln oder mit Säuren auszufällen, blieben ergebnislos.

Durch Erhitzen von festem Cholinchlorid[2]) mit überschüssigem Benzolsulfochlorid während 8 Stunden im Kochsalzbade erhielten wir Chloräthyl-trimethyl-ammoniumchlorid, welches wahrscheinlich identisch ist mit der von E. Schmidt und J. Bode auf anderem Wege dargestellten Verbindung. Wir haben das sirupartige Reaktionsgemisch (aus 9 g Cholinchlorid und 13 g Benzolsulfochlorid), in dem sich schwefelfreie Krystallblättchen und Nadeln befanden, in 500 ccm Wasser gelöst, die wäßrige Lösung durch Schütteln mit Äther vom Überschuß des Benzolsulfochlorids befreit und mit Platinchlorid versetzt. Der entstehende dicke, gelbe Niederschlag (10.2 g) besteht aus mikroskopisch kleinen, regulären Krystallen, enthält nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther keinen Schwefel. Er ist in heißem Wasser schwer löslich und

[1]) Beilstein II, 1176, »Privatmitteilung«.

[2]) Infolge seiner großen Zerfließlichkeit war das angewandte Cholinchlorid wasserhaltig.

krystallisiert daraus in schönen, optisch isotropen Oktaedern; Schmp. 251°.

Die analytischen Daten stimmen bei verschiedenen Präparaten nahezu auf das Chloräthyl-trimethyl-ammoniumchlorid-platinchlorid, $[(CH_3)_3(C_2H_4Cl)N]_2PtCl_6$.

$C_{10}H_{26}N_2Cl_8Pt$.	Ber. C 18.4,	H 4.0,	N 4.3,	Cl 43.5,	
	Gef. » 17.3, 19.3,	» 3.9, 4.2,	» 4.9, 4.7,	» 42.5, 43.4,	
	Ber. Pt 29.9.				
	Gef. » 30.0, 29.6, 29.7, 29.0, 29.8.				

Ein Teil des Platinsalzes wurde in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und in das Goldchloridsalz verwandelt, welches in heißem Wasser löslich ist und daraus in gelben, feinen, doppelbrechenden Nädelchen krystallisiert.

$C_5H_{13}NCl_5Au$. Ber. Au 42.7. Gef. Au 42.2, 42.6.

Von Interesse ist die physiologische Wirkung des Chlorids der Base. Eine Maus wurde von 7 mg Salz durch Einspritzen der Lösung unter die Haut nach 37 Minuten getötet.

Da nach Krüger und Bergell weniger als 1 mg Neurinchlorid eine Maus unter Krämpfen in 1—2 Minuten töten, Cholinchlorid aber erst in größeren Portionen giftig wirkt, 20 mg subcutan keine Vergiftungserscheinungen hervorrufen, 40 mg das Tier nach 5 Minuten töten, so steht die Chloräthylbase in bezug auf ihre Giftigkeit in der Mitte zwischen Neurin und Cholin.

5. Einwirkung von Trimethylamin auf Benzolsulfochlorid.

Bei den Versuchen über die Acylierung des Cholins wurde zum Vergleich eine wäßrige Lösung von Trimethylamin mit Benzolsulfochlorid geschüttelt. Hierbei bildet sich eine Verbindung, welche vielleicht als das erste bisher isolierte, quaternäre Ammoniumsalz aus tertiärem Amin und Säurechlorid gelten darf.

Wir versetzten 500 g wäßrige 33-proz. Trimethylaminlösung unter Umschütteln und unter Kühlung in kleinen Portionen mit 150 g Benzolsulfochlorid. Nach Entfernung des unveränderten Sulfochlorids durch Ausschütteln der Amin-Lösung mit Äther und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure entsteht auf Zusatz von Platinchlorid allmählich ein gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher durch seine Doppelbrechung leicht als verschieden von Trimethylaminplatinchlorid zu erkennen ist. Das neue Platinsalz wurde nach etwa 8-stündigem Stehen abfiltriert; Ausbeute 11.6 g. Es ist schwefelhaltig, fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und krystallisiert daraus in anisotropen, prismatischen oder tafeligen Formen. Der Schmp. 209—223° ist nicht konstant. Bei längerem Erhitzen der neutralen oder sauren, wäßrigen Lösung und

auch beim Stehen der Amin-Lösung wird es zersetzt. Beim Übergießen mit kalter Natronlauge wird kein Trimethylamin in Freiheit gesetzt; erst beim Erhitzen mit der Lauge entwickelt sich Trimethylamin, welches mit Platinchlorid identifiziert wurde und weder Dimethylamin noch Monomethylamin enthielt. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Phenol.

Die geringe Menge des ausgeschiedenen Platinsalzes ließ anfangs vermuten, daß es sich um eine im käuflichen Trimethylamin enthaltene Verunreinigung handle. Wir haben daher das unveränderte Trimethylamin aus der Mutterlauge des Platinsalzes abgeschieden und von neuem mit Benzolsulfochlorid zusammengebracht. Die schwer lösliche, schwefelhaltige Platinverbindung wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen immer wieder gebildet. Man erhält sie auch, wenn man umgekehrt 15 g wäßrige 33-prozentige Trimethylaminlösung allmählich zu 15 g in Wasser suspendiertem Benzolsulfochlorid hinzusetzt. Dagegen entstand sie nicht, als wir versuchten, durch mehrtägiges Schütteln der Agenzien die Ausbeute zu verbessern, und ferner auch nicht, als Benzolsulfochlorid in Benzollösung mit trocknem, gasförmigem Trimethylamin oder mit wäßriger Trimethylaminhydrochloridlösung zusammenkam. Dimethylamin und Monomethylamin geben nach dem Schütteln ihrer wäßrigen Lösungen mit Sulfochlorid keine entsprechende Platinverbindung. Versetzt man eine Lösung von Trimethylaminhydrochlorid zuerst mit Benzolsulfo**säure** und dann mit Platinchlorid, so krystallisiert Trimethylaminchloroplatinat schwefelfrei aus.

Die Analysen des Chloroplatinats und des Chloroaurats der schwefelhaltigen neuen Base führen zu der Formel eines quaternären Ammoniums, $(CH_3)_3(C_6H_5.SO_2)N$. Gleichwohl ist die Zusammensetzung noch nicht sicher, weil der aus den Analysen berechnete Krystallwassergehalt der Salze durch direkte Bestimmung nicht ermittelt werden konnte. Auch ist der Wasserstoffgehalt zu niedrig gefunden worden.

Die Platin- und Goldchloridverbindungen gaben bei kurzem Erhitzen bis 150° kein Wasser ab, und bei längerem Erhitzen werden sie zersetzt.

0.2363 g Sbst.: 0.2088 g CO_2, 0.0820 g H_2O. — 0.2575 g Sbst.: 0.2291 g CO_2, 0.0915 g H_2O. — 0.2217 g Sbst.: 0.1936 g CO_2, 0.0733 g H_2O. — 0.3400 g Sbst.: 0.3138 g CO_2, 0.1143 g H_2O. — 0.2324 g Sbst.: 0.2151 g CO_2, 0.0832 g H_2O. — 0.4856 g Sbst.: 13.6 ccm N (13.6°, 759 mm). — 0.6602 g Sbst.: 19.3 ccm N (18.1°, 759 mm). — 0.5332 g Sbst.: 0.2806 g $BaSO_4$. — 0.4760 g Sbst.: 0.2380 g $BaSO_4$. — 0.5004 g Sbst.: 0.2595 g $BaSO_4$. — 0.5020 g Sbst.: 0.4935 g AgCl. — 0.6104 g Sbst.: 0.5934 g AgCl. — 0.3826 g Sbst.: 0.3854 g AgCl. — 0.4190 g Sbst.: 0.4183 g AgCl. — 0.5020 g Sbst.:

0.1126 g Pt. — 0.5027 g Sbst.: 0.1135 g Pt. — 0.2453 g Sbst.: 0.0545 g Pt. — 0.2075 g Sbst.: 0.0461 g Pt. — 0.3938 g Sbst.: 0.0897 g Pt. — 0.4400 g Sbst.: 0.0992 g Pt. — 0.4030 g Sbst.: 0.0903 g Pt. — 0.2570 g Sbst.: 0.0570 g Pt. — 0.4441 g Sbst.: 0.1015 g Pt. — 0.4860 g Sbst.: 0.1073 g Pt. — 3.7288 g Sbst.: 0.8428 g Pt — 4.6005 g Sbst.: 1.0220 g Pt.

$[(CH_3)_3(C_6H_5.SO_2)N]_2PtCl_6 + 4H_2O$ (?)

Ber. C 24.5, H 4.1.

Gef. » 24.1, 24.3, 23.8, 25.2, 25.2, » 3.9, 4.0, 3.7, 3.8, 4.0.

Ber. N 3.2, S 7.3, Cl 24.2.

Gef. » 3.3, 3.3, » 7.2, 6.9, 7.1, » 24.3, 24.0, 24.9, 24.7.

Ber. Pt 22.2.

Gef. » 22.4, 22.6, 22.2, 22.2, 22.8, 22.5, 22.4, 22.2, 22.9, 22.1, 22.6, 22.2.

Durch Zerlegung des Platinsalzes mit Schwefelwasserstoff gelang es, das Chlorid der Base in Nadeln zu erhalten, indessen war dasselbe nicht rein: schon beim Eindampfen der wäßrigen Lösung trat geringe Zersetzung ein. Die Chloridlösung gibt mit Pikrinsäure eine gelbe Fällung, mit Quecksilberchloridlösung einen amorphen, weißen Niederschlag, mit Quecksilberjodid-Kaliumjodid einen aus prismatischen Krystallen bestehenden gelblichen Niederschlag, mit Cadmiumjodid-Kaliumjodid weiße, dann rötliche Fällung usw. (Trimethylaminhydrochlorid wird von den letzteren Reagenzien kaum gefällt).

Hr. Prof. H. Hildebrandt hatte die Freundlichkeit, mit der wäßrigen Chlorid-Lösung der Base einige Versuche anzustellen, die dafür sprechen, daß es sich um ein quaternäres Ammoniumsalz handelt. »Zur Anwendung kamen Lösungen des salzsauren Salzes von 1—1.5%. Bei mittelgroßen Fröschen (40 g) rief subcutane Injektion von 15 mg Curare-Wirkung hervor, während 10 mg noch ohne Wirkung waren. Trimethylaminhydrochlorid hat erst in großen Dosen (0.1—0.2 g) lähmende Wirkung. Doch ist die Wirkung der neuen Base wesentlich schwächer, als die des Tetramethylammoniumhydroxyds und des Trimethylphenylammoniumhydroxyds, welche bereits in Mengen von 1—2 mg intensive Wirkung am Frosch zeigen.«

Aus dem Chlorid wurde mit Goldchlorid das in Wasser schwer lösliche Chloroaurat hergestellt. Mikroskopisch zeigten sich doppeltbrechende Nadeln; Schmp. 196°, Zersetzungspunkt 246°.

0.3144 g Sbst.: 0.1089 g Au. — 0.8120 g Sbst.: 0.2770 g Au. — 0.4050 g Sbst.: 0.1397 g Au. — 0.2787 g Sbst.: 0.0958 g Au. — 0.3245 g Sbst.: 0.3313 g AgCl. — 0.3584 g Sbst.: 0.3572 g AgCl. — 0.3285 g Sbst.: 0.1260 g $BaSO_4$. — 0.4608 g Sbst.: 0.2056 g $BaSO_4$. — 0.8294 g Sbst.: 0.3674 g $BaSO_4$.

$[(CH_3)_3(C_6H_5.SO_2)N]AuCl_4 + 2H_2O$ (?)

Ber. Au 34.3, Cl 24.6, S 5.6.

Gef. » 34.6, 34.1, 34.5, 34.4, » 25.3, 24.7, » 5.3, 6.1, 6.1.

— — —

438. Paul Praetorius und Franz Korn: Belichtung ungesättigter Ketone bei Gegenwart von Uranylsalzen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1910.)

Bei einer Untersuchung über Verbindungen ungesättigter Ketone mit Uranylsalzen und Säuren beobachteten Vorländer und Praetorius[1]), daß einige Ketone bei der Belichtung in Gegenwart von Uranylsalz eine eigenartige Veränderung erleiden. Während Dibenzal-aceton bei der Belichtung seiner Lösungen ohne Zusatz von Uranylsalz hauptsächlich verharzt[2]), entsteht bei Gegenwart von Uranylchlorid in Eisessiglösung oder Suspension ein gut krystallisierendes Reaktionsprodukt, welches sich während der Belichtung in 1—2 Tagen möglichst in Sonnenlicht ausscheidet. Durch gelindes Erwärmen wird der Vorgang beschleunigt; allerdings mehren sich dann die harzigen Nebenprodukte. Das krystallinische Produkt, welches weder Uran, noch Chlor und Essigsäure enthält, löst sich bis auf einen ganz geringen Rückstand in kochendem Eisessig auf und fällt beim Erkalten in weißen Nadeln aus. Es ist fast unlöslich in Alkohol, Äther, Säuren und Alkalien; leicht löslich in Chloroform. Beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure geht es mit gelber Farbe in Lösung. Brom in Chloroformlösung wird addiert. Es schmilzt bei etwa 245° unter teilweiser Zersetzung zu einer gelben Flüssigketi, die nach weiterem Erhitzen und Abkühlen nicht wieder erstarrt. Destilliert man die Verbindung, so zersetzt sie sich völlig, doch erstarrt ein Teil des Destillats und ergibt Dibenzalaceton.

Ein zweites, niedriger schmelzendes Umwandlungsprodukt des Dibenzal-acetons befindet sich in dem Eisessig-Filtrat. Es fällt auf Zusatz von Wasser aus und schmilzt nach der Entfärbung und nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol bei etwa 174°. Das gleiche Produkt scheint neben anderen Substanzen auch bei der Belichtung der trocknen, krystallisierten Verbindung Dibenzal-aceton (2)-Uranylchlorid (1)-Essigsäure (2) in Abwesenheit von Lösungsmitteln zu entstehen. Durch langsames Abdunsten der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff wurde es in weißen Nadeln erhalten; Schmp. 183°. Aus 5 g Dibenzal-aceton, 8 g Uranylchloridhydrat und 100 ccm Eisessig erhält man etwa 4.5 g des ersten, hoch schmelzenden und 0.2 g des zweiten, in Eisessig löslichen Produktes.

---

[1]) Diss. Halle a. S. 1909, S. 87.

[2]) Vergl. auch Ciamician und Silber, diese Berichte **42**, 1389 [1909].

Bei Anwendung kleiner Uransalzmengen (0.05 g Uranylchloridhydrat auf 2 g Keton) wird die Hauptmenge des Dibenzal-acetons in der Weise zersetzt wie in Abwesenheit von Uranylsalz. Von anderen Salzen wirkt das Uranylbromid ähnlich wie das Chlorid. Acetat und Nitrat geben abweichende Resultate [1]).

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Vorländer haben wir die nähere Untersuchung des bei 245° schmelzenden Hauptprodukts unternommen. Es wurde für die Analysen nach dem Auswaschen mit Eisessig aus kochendem Amylacetat umkrystallisiert, und hat dann annähernd die Zusammensetzung eines bimolekularen Dibenzalacetons.

$(C_{17}H_{14}O)_2$. Ber. C 87.1, H 6.0.
Gef. » 86.6, 86.5, 85.6, » 6.7, 6.5, 6.2, 5.9.

Die Verbindung ist ziemlich schwer verbrennlich. Mol.-Gew. in Naphthalinlösung ber. 468, gef. 419 und 429.

Weiteren Aufschluß über die Zusammensetzung der Verbindung ergab die Oxydation mit Chromsäure, bei welcher wir α-Truxillsäure, Benzoesäure und Kohlendioxyd erhalten haben. Man gibt 50 g Chromsäureanhydrid in kleinen Portionen zu einer Suspension von 10 g des bimolekularen Ketons in 500 g kaltem Eisessig, bis das Keton sich in der warm gewordenen Mischung aufgelöst hat und die Kohlendioxyd-Entwicklung aufhört. Nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser entzieht man die gebildeten Säuren der wäßrigen Lösung durch Schütteln mit Amylacetat und dann der Acetatlösung durch Schütteln mit Sodalösung.

Das mit Salzsäure aus der Sodalösung gefällte Säuregemenge wird mit Wasser ausgekocht, wobei α-Truxillsäure im Rückstand bleibt und Benzoesäure in Lösung geht. Andere Oxydationsprodukte sind kaum vorhanden. Die Truxillsäure wurde aus Äthylalkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 274°.

Zur Identifizierung dienten die folgenden Versuche. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol entstehen Prismen und Nadeln, die an der Luft verwittern. Der Dimethylester [2]) schmilzt bei 174°, der Diäthylester [2]) bei 146°. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht Truxon [3]): Schmp. 290°.

$C_{18}H_{16}O_4$. Ber. C 72.9, H 5.4, äquiv. Gew. 148.
Gef. » 72.2, 72.4, » 5.9, 5.8, » » 153, 150.

---

[1]) Diss. S. 91.

[2]) Liebermann, diese Berichte **22**, 127 [1889].

[3]) Liebermann und Bergami, diese Berichte **22**, 784 [1889].

Legt man der α-Truxillsäure die von C. Liebermann aufgestellte Formel zugrunde, so ergibt sich für das neue Umwandlungsprodukt des Dibenzalacetons die Formel:

$$C_6H_5CH:CH.CO.\overset{\cdot}{C}H-\overset{\cdot}{C}H.C_6H_5$$
$$C_6H_5.CH-CH.CO.CH:CH.C_6H_5.$$

Ein ähnliches Umwandlungsprodukt entsteht aus Dibenzal-cyclopentanon bei der Belichtung in Gegenwart von Uranylchlorid. Die ziegelroten Krystalle von Dibenzal-cyclopentanon(2)-Uranylchlorid(1) verwandeln sich in einer Suspension von Eisessig bei Sonnenlicht unter Verlust der Farbe sehr bald in eine Verbindung, die aus Chloroform in farblosen zugespitzten Prismen krystallisiert; Schmp. 248°; färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure orangegelb. Dagegen wird die Verbindung Benzal-acetophenon(2)-Uranylchlorid(1) unter Dunkelfärbung nur langsam und unvollständig durch Licht beeinflußt, und die rötlich gelbe Verbindung Anisal-acetophenon(2)-Uranylchlorid(1)-Essigsäure(2) zeigt unter Eisessig nach wochenlanger Belichtung nur eine geringe Aufhellung der Farbe.

Das rote Dianisal-aceton(2)-Uranylchlorid(1) ist licht- und luftbeständig.

Die Untersuchung lehrt, daß Dibenzalaceton bei der Belichtung eine Dimerisation an der Kohlenstoffdoppelbindung erleidet, wie Zimtsäure[1]) und Cinnamyliden-malonsäure[2]). Ob Uranylsalze auch die Umwandlung dieser Säuren bei der Belichtung beeinflussen, bedarf weiterer Versuche.

---

439. C. Willgerodt und Karl Wilcke: Über die Grenzen der Reaktionsfähigkeit der Chlor-monojod-benzole in Bezug auf die Bildung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod.

(Eingegangen am 7. Oktober 1910.)

Um die Grenzen der Reaktionsfähigkeit der Chlormonojodbenzole in Bezug auf die Bildung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod festzustellen, begannen wir unsere Arbeit mit den Trichlor-jodbenzolen. Bekannt ist bereits, daß sowohl die drei Monochlorjod-

[1]) Bertram und Kürsten, Journ. f. prakt. Chem. [2] **51**, 316 [1895]; Riiber, diese Berichte **35**, 2908 [1902]; Ciamician und Silber, ebenda **36**, 4266 [1903].

[2]) Liebermann, diese Berichte **28**, 1440 [1895]; Riiber, diese Berichte **35**, 2411 [1902].

benzole[1]) als auch das *p*-Dichlorjod-[2]) und *as*-*m*-Dichlorjodbenzol[3]) Jodidchloride, Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen zu bilden vermögen.

A) Darstellung und Derivate des *s*-Trichlor-jod-benzols, $C_6H_2J^{(1)}Cl_3^{(2,4,6)}$.

Zur Herstellung des *s*-Trichlor-jod-benzols befolgten wir die Vorschriften von Beilstein und Kurbatow[4]), weiter aber auch die von V. Meyer und J. J. Sudborough[5]). Auf Grund der Angaben der ersten Autoren chlorierten wir Acetanilid in einer Lösung von Essigsäure, verseiften das entstehende Dichloracetanilid mit Natronlauge[6]), chlorierten darauf das erhaltene Dichloranilin unter den vorigen Bedingungen in Essigsäure zu der Trichlorverbindung, kochten den durch Wasser ausgefällten Niederschlag einige Stunden mit Natronlauge am Rückflußkühler und destillierten schließlich das entstandene Trichloranilin mit Wasserdampf über.

In größerer Menge gewannen wir unser Ausgangsmaterial nach der Methode von V. Meyer und J. J. Sudborough. 50 g Anilin werden in 500 g Chloroform aufgelöst und so lange Chlor in die Lösung eingeleitet, bis keine Chloraniline mehr ausfallen. Diese werden alsdann nach dem Trocknen auf einem Filter so lange mit Wasser behandelt, bis die beständigen salzsauren Salze der Mono- und Dichloraniline vollständig ausgewaschen sind. Auf dem Filter bleibt das säurefreie *s*-Trichlor-anilin zurück, das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird. Als Maximum werden aus 50 g Anilin 39 g Trichloranilin erhalten.

Bei der Diazotierung des Trichlor-anilins mit der darauf folgenden Jodierung nach Jackson und Gazzola[7]) erhielten wir schlechte Resultate. Der Grund dafür ist die Oxydation von freiwerdender Jodwasserstoffsäure durch die konzentrierte Schwefelsäure. Statt der Schwefelsäure verwendeten wir deshalb Eisessig.

---

[1]) Diese Berichte **26**, 1532, 1947 [1893].

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **71**, 540.

[3]) Diese Berichte **43**, 2641 [1910]. [4]) Ann. d. Chem. **196**, 231.

[5]) Diese Berichte **27**, 3151 [1894].

[6]) Beim Übergießen des gechlorten Acetanilids mit Natronlauge beobachteten wir — oft schon in der Kälte, sonst aber beim späteren Erwärmen — unter Funkenbildung eine Abscheidung von Kohle. Das Entstehen der reaktiven Verbindung hängt ab von der Chlorierungsdauer.

Wengleich wir den Grund der Feuererscheinung und der Abscheidung von Kohle bis jetzt nicht mit Sicherheit festzustellen vermochten, glauben wir sie doch in der Weise deuten zu dürfen, daß sich bei der längeren Chlorierung etwas Dichloracet-dichloranilid bildet, das sich mit der Natronlauge nach folgender Gleichung umsetzt:

$$C_6H_3Cl_2.NH.CO.CHCl_2 + 2NaOH$$
$$= C_6H_3Cl_2.NH_2 + CO_2 + C + 2NaCl + H_2O.$$

[7]) Amer. Chem. Journ. **22**, 52.

10 g *s*-Trichloranilin wurden in 200 g Eisessig[1]) gelöst und darauf mehr als die berechnete Menge konzentrierter Salzsäure[2]) hinzugefügt (10 ccm von 36 %). Nach guter Kühlung mit Eis von außen und Einwerfen einiger Eisstücke in die Lösung wurde mit einer Lösung von Natriumnitrit in ziemlich schnellem Zuge (etwa 5 Minuten) diazotiert.

Nach Zusatz von 4 g Natriumnitrit war die Reaktion beendet. Das Ende derselben ist scharf zu erkennen, da die Farbe der Lösung von grüngelb in rot umschlägt. Sobald diese Änderung eingetreten ist, wird das Reaktionsgemisch mit einer Jodkaliumlösung (10 g Jodkalium in 100 g Wasser) versetzt und nach einiger Zeit solange auf einem Wasserbade erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung aufhört. Der entstandene Niederschlag wurde zuerst mit Wasser, darauf mit Natronlauge und schließlich wieder mit Wasser gewaschen, dann mit überhitztem Wasserdampf überdestilliert und aus Eisessig umkrystallisiert. Das auf diese Weise erhaltene, sehr reine, in schönen Nadeln krystallisierende *s*-Trichlor-jod-benzol schmilzt, wie auch Hantzsch[3]) gefunden hat, bei 54°.

$C_6H_2Cl_3J$. Ber. Cl 34.60, J 41.30.
Gef. » 34.54, » 41.29.

I. Jodosoverbindungen.

1. *s*-Trichlorphenyl-jodidchlorid, $C_6H_2Cl_3.JCl_3$. Zur Herstellung dieser Verbindung ist keine Eiskühlung erforderlich; sie wird erhalten, wenn man das Jodid in sehr wenig Chloroform auflöst und längere Zeit Chlor in die Lösung einleitet. Das Jodidchlorid fällt dabei in großen, kompakten, schwefelgelben, blätterartigen Krystallen aus, die sich bei etwa 100° zersetzen.

Selbst bei sehr sorgfältigem Arbeiten erhält man aus 5 g des Jodids nur 4.7 g Jodidchlorid. Merkwürdig ist es, daß man diese Verbindung nicht aus einer Ligroinlösung gewinnen kann. Leitet man in eine mit Eis gekühlte Ligroinlösung des *s*-Trichlorjodbenzols Chlor bis zum Verdunsten des Lösungsmittels ein, so fällt während der ganzen Zeit kein Jodidchlorid aus, und der hinterbleibende Rückstand erweist sich stets als unverändertes Trichlorjodbenzol.

$C_6H_2Cl_5J$. Ber. Cl 46.86, J 33.57.
Gef. » 47.15, » 33.55.

2. *s*-Trichlor-jodoso-benzol, $C_6H_2Cl_3.JO$. Behandelt man das *s*-Trichlorphenyljodidchlorid mit verdünnter Natron- oder Kalilauge, so erhält man nur geringe Mengen von Jodosotrichlorbenzol; die Aus-

---

[1]) Nimmt man weniger Eisessig, dann tritt größere Verharzung ein.

[2]) Ohne Zusatz von Salzsäure wurden nur 2.7 g unreines *s*-Trichlorjodbenzol erhalten.

[3]) Diese Berichte **30**, 2354 [1897].

beuten werden aber sehr gut, wenn man das Jodidchlorid mit einer Lösung von Natriumbicarbonat umsetzt.

Es wurde zu diesem Zweck in eine Lösung von Natriumcarbonat Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet; dann wurde das Jodidchlorid mit einem Teil der Lösung in einer Reibschale verrieben und so schon nach kurzer Zeit zur Umsetzung gebracht. Nach dem Abfiltrieren des voluminösen, amorphen Niederschlags wurde derselbe vollständig mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und alsdann solange mit Chloroform ausgezogen, bis das *s*-Trichlorjodbenzol gänzlich entfernt war. — Das reine *s*-Trichlorjodosobenzol ist eine weißlichgelbe, amorphe Substanz, die den typischen Jodosogeruch zeigt. Bei 91° beginnt es weich zu werden, bei 106° zersetzt es sich. Noch ist zu bemerken, daß man diese Base nicht mit absolutem Äther zu reinigen vermag; die nach dem Ausziehen mit Äther hinterbleibenden Rückstände lieferten nie stimmende Analysenwerte. Läßt man *s*-Jodosotrichlorbenzol einige Tage mit absolutem Äther stehen, so wird es reduziert, und das entstehende Jodid löst sich vollkommen auf; beim Verdunsten des Äthers krystallisiert es aus.

$C_6H_2OCl_3J$. Ber. O 4.95. Gef. O 5.05.

3. Basisch schwefelsaures *s*-Trichlor-jodoso-benzol, $[C_6H_2Cl_3.J(OH)]_2.O_4S$. Wird Jodosotrichlorbenzol mit verdünnter 10-prozentiger Schwefelsäure übergossen, so entsteht schon innerhalb weniger Minuten das basische Sulfat als weißes, krystallinisches Pulver. Da es nicht mit Wasser ausgewaschen werden darf, preßt man es ab und trocknet es bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Reinigung ist das Salz einige Male mit Chloroform auszuwaschen. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 168°. Mit Wasser färbt es sich gelb unter Rückbildung der Jodosoverbindung. Die Schwefelsäure wird dabei vollständig abgeschieden, so daß sie titriert werden kann.

$C_{12}H_6O_6Cl_6J_2S$. Ber. SO_4 12.9, akt. O 4.30.
Gef. » 12.85, » » 4.33.

4. Basisch salpetersaures *s*-Trichlor-jodosobenzol, $C_6H_2Cl_3.J(OH).O_3N$, entsteht aus der Jodosobase durch Behandlung mit etwa 10-prozentiger Salpetersäure. Nach dem Abfiltrieren wird das Nitrat mit Wasser, gegen das es beständig ist, ausgewaschen, in einem Exsiccator getrocknet und mit Chloroform gereinigt. Es stellt eine hellgelbe, feinkrystallinische Masse dar, die sich bei 143.4° unter lebhaftem Aufbrausen und Entwicklung roter Dämpfe zersetzt. In verdünnter Salpetersäure ist das Salz etwas löslich; beim Stehen der Lösung scheidet es sich als solches wieder aus. Neutralsalze kann man weder mit Schwefelsäure, noch mit Salpetersäure erhalten. Den Salpetersäure-Gehalt des basischen Salzes vermag man in der Weise zu ermitteln, daß man eine abgewogene Menge mit einem Überschuß von $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge erwärmt und die nicht verbrauchte Lauge mit $^1/_{10}$-*n*. Salzsäure zurücktitriert.

$C_6H_3O_4Cl_3JN$. Ber. NO_3 16.05, N 3.63, akt. O 4.14.
Gef. » 16.08, » 3.92 (nach Dumas), » » 4.39.

5. Essigsaures *s*-Trichlor-jodosobenzol, $C_6H_2Cl_3.J(O_2C_2H_3)_2$. Löst man die Jodosobase durch Erwärmen in wenig Eisessig auf, so krystallisiert beim Erkalten der Lösung das Acetat in schönen, zum Teil rosettenartig angeordneten Prismen aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 166.8°.

$C_{10}H_8O_4Cl_3J$. Ber. akt. O 3.76. Gef. akt. O 3.72.

II. Versuche zur Herstellung des s-Trichlorjodo-benzols.

Zur Darstellung des *s*-Trichlorjodobenzols sind folgende Versuche angestellt worden:

1. *s*-Trichlorjodosobenzol und *s*-Trichlorphenyljodidchlorid wurden mit Lösungen von Chlorkalk und unterchlorigsaurem Natrium behandelt.

2. Trichlor-jodosobenzol wurde mit Wasserdampf erhitzt. Es geht dabei *s*-Trichlorjodbenzol über; der Rückstand im Kolben enthält nur Jodsäure, aber keine Jodoverbindung. Bei geeigneter Apparatur vermochten wir nachzuweisen, daß bei diesem Versuch viel Kohlensäure überging.

3. Es wurden die geeigneten Verbindungen nach den Methoden von Bamberger und Hill[1]), sowie von Ortoleva[2]) behandelt.

4. *s*-Trichlorphenyljodidchlorid wurde unter den verschiedensten Bedingungen der Einwirkung von Natrium- und Bariumsuperoxyd ausgesetzt[3]).

5. *s*-Trichlorjodosobenzol wurde mit Ozon behandelt.

Alle diese Versuche waren erfolglos, und es ist damit wohl bewiesen, daß es unmöglich ist, *s*-Trichlorjodobenzol herzustellen.

III. s-Trichlorphenyl phenyl-jodiniumverbindungen.

1. *s*-Trichlorphenyl-phenyl-jodiniumhydroxyd.

$$(C_6H_2Cl_3)(C_6H_5)J.OH,$$

reagiert in wäßriger Lösung stark alkalisch. Zur Darstellung der Base wird die wäßrige Lösung des salzsauren Salzes mit Silberoxyd behandelt.

[1]) Diese Berichte **33**, 534 [1900]. [2]) Chem. Zentralbl. **1900**, I, 722.

[3]) Es ist bemerkenswert, daß alle diese Versuche zum *s*-Trichlorphenyljodosobenzol führten. Behandelt man Phenyljodidchlorid mit Natriumsuperoxyd, so erhält man — welche Konzentration man auch wählen mag — stets Jodbenzol. Wie analytisch nachgewiesen wurde, liefert schon das *p*-Chlorphenyljodidchlorid mit Natriumsuperoxyd die Jodosoverbindung. Die Reaktion ändert sich also schon durch den Eintritt von einem Chloratom in das Jodbenzol.

2. *s*-Trichlorphenyl-phenyl-jodiniumchlorid, $(C_6H_2Cl_3)(C_6H_5)J.Cl$.

Bei der Herstellung dieser Verbindung verfährt man am besten in der Weise, daß man zwei- bis dreiprozentige Lösungen von *s*-Trichlorphenyljodidchlorid und Quecksilberdiphenyl in Chloroform zusammengießt und stehen läßt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein schöner, blättriger Niederschlag von Phenylquecksilberchlorid vom Schmp. 250° aus. Man filtriert es ab, verdunstet das Chloroform und zieht den verbleibenden Rückstand dreimal mit heißem Wasser aus. Die vereinigten Filtrate läßt man an der Luft verdunsten und krystallisiert den Rückstand nochmals aus Wasser um. Man erhält alsdann ein gelbliches Pulver, das zwischen 118—119° schmilzt. Bei der Analyse wurde das Salz in Wasser gelöst und das mit dem Jod verbundene Chlor durch Silbernitrat ausgefällt.

$C_{12}H_7Cl_4J$. Ber. akt. Cl 8.44. Gef. akt. Cl 7.99.

3. Jodid, $(C_6H_2Cl_3)(C_6H_5)J.J$, fällt aus, wenn man eine wäßrige Lösung des Chlorids mit Jodkalium versetzt. Das mit Wasser ausgewaschene und im Exsiccator getrocknete Salz beginnt schon bei 90° zu schmelzen, wird aber erst zwischen 140—150° klar; über 200° wird die Masse dunkel und scheidet gegen 250° eine gelbe, dunkle Masse ab.

$C_{12}H_7Cl_3J_2$. Ber. Cl 20.80, J 49.67.
Gef. » 20.83, » 49.53

B. Derivate des *as*-Trichlor-jod-benzols.

Für die Herstellung des *as*-Trichlor-jod-benzols war das *as*-Trichlor-anilin nötig, das sich nach der Methode von Beilstein und Kurbatow[1]) gut gewinnen läßt. Je 10 g *m*-Chloracetanilid werden in 40 g 90-prozentiger Essigsäure gelöst und in diese Lösung solange ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet, bis die erforderliche Gewichtszunahme von 8.38 g erreicht ist. Schon vor dieser Zeit wird das *as*-Trichloracetanilid ausgeschieden. Der Krystallbrei wird abfiltriert, mit Natronlauge verseift und mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Produkt wird ohne weitere Reinigung in der Weise diazotiert und jodiert, wie es unter A beim *s*-Trichloranilin beschrieben ist. In diesem Falle empfiehlt es sich aber, auf 1 Teil des *as*-Trichloranilins nur 15 Teile Eisessig zu nehmen. Die Ausbeuten an *as*-Trichlorjodbenzol waren durchaus befriedigend. Für die Analyse wurde die chemisch reine Verbindung aus dem *as*-Trichlorjodosobenzol mit Jodkalium und Eisessig dargestellt.

Der Schmelzpunkt des *as*-Trichlorjodbenzols wurde in Übereinstimmung mit Istrati[2]), der es auf wesentlich andere Weise darstellte, bei 107° gefunden.

$C_6H_2Cl_3J$. Ber. Cl 34.60, J 41.30.
Gef. » 34.42, » 41.23.

---

[1]) Ann. d. Chem. **196**, 233. [2]) Buletinul **2**, 8.

I. Jodosoverbindungen.

1. *as*-Trichlor-phenyljodidchlorid, $C_6H_2Cl_3.JCl_2$, krystallisiert in Form kleiner, schwefelgelber Nädelchen; sein Zersetzungspunkt liegt bei 90°. — Die Herstellung geschieht wie gewöhnlich unter Kühlung mit Eis.

$C_6H_2Cl_5J$. Ber. akt. Cl 18.74. Gef. akt. Cl 18.58.

2. *as*-Trichlor-jodosobenzol, $C_6H_2Cl_3.JO$, wird wie das *s*-Trichlorjodosobenzol aus dem Jodidchlorid mit einer Lösung von Natriumbicarbonat hergestellt. Seine Farbe stimmt mit der des Jodosobenzols überein. Bei 168° wird es weich, sein Zersetzungspunkt liegt bei 184°.

$C_6H_2OCl_3J$. Ber. O 4.95. Gef. O 4.86.

II. as-Trichlor-jodobenzol, $C_6H_2Cl_3.JO_2$.

Übergießt man feingepulvertes *as*-Trichlorphenyljodidchlorid mit einer Lösung von Natriumhypochlorit, so beginnt die Umsetzung schon in der Kälte. Zur Vollendung der Reaktion wird das Gemisch noch einige Zeit auf einem Dampfbade erhitzt. Darauf wird das weiße, krystallinische Oxydationsprodukt abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und schließlich mit absolutem Äther oder Chloroform ausgezogen. *as*-Trichlorjodobenzol ist in Wasser nur wenig löslich, besser löst es sich in kochendem Eisessig. Aus beiden Lösungsmitteln wird es in Form von Nädelchen gewonnen. Bei 240° zersetzt es sich ohne Knall.

$C_6H_2O_2Cl_3J$. Ber. O 9.43. Gef. O 9.34.

C. Versuche zur Herstellung von Derivaten des *as*-Tetrachlorjodbenzols mit mehrwertigem Jod.

Herstellung des *as*-Tetrachlor-jod-benzols, C_6HCl_4J.

Das diesem Jodid zugrunde liegende *as*-Tetrachlor-anilin wurde nach dem Vorgange von Zincke[1]) in der Weise erhalten, daß 10 g *m*-Chloranilin in 100 g Eisessig gelöst, 10 g konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und dann, ohne zu kühlen, etwa zwei Stunden lang Chlor eingeleitet wurde. Nach einer Stunde begann die Abscheidung weißer Nädelchen, und bei weiterer Chlorzufuhr erstarrte schließlich die ganze Masse zu einem Brei[2]). Die so erhaltene Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 89°. Daß in ihr das *as*-Tetrachloranilin vorliegt, wurde in der Weise bewiesen, daß die Amidgruppe durch Wasserstoff ersetzt wurde; es bildet sich dabei das bei 51° schmelzende *as*-Tetrachlorbenzol. Substituiert man die Amidgruppe durch Jod, so gelangt

[1]) Diese Berichte **27**, 548 [1894].

[2]) Wird zu lange chloriert, so kann man auch hier ab und zu beim Beandeln des entstandenen Produkts mit Natronlauge das Auftreten von Funken unter Abscheidung von Kohlenflocken wahrnehmen.

man zu dem bei 79° schmelzenden *as*-Tetrachlorjodbenzol, das Istrati[1]) auf einem ganz anderen Wege dargestellt hat.

Die Richtigkeit unserer Beobachtungen ist durch Arbeiten von Schaum[2]) bestätigt worden.

Zur Herstellung des *as*-Tetrachlorjodbenzols wurden je 3 g Tetrachloranilin in 90 g Eisessig gelöst, mehr als die berechnete Menge Salzsäure hinzugefügt und unter guter Kühlung mit Eis mit der nötigen Menge Natriumnitrit langsam diazotiert. Sobald der Eisessig, der durch die starke Abkühlung erstarrt, wieder flüssig geworden war, wurde zu der Lösung nach und nach eine Lösung von Jodkalium hinzugetröpfelt. Nach beendeter Reaktion wurde das erhaltene Produkt aus Alkohol umkrystallisiert: sein Schmelzpunkt lag bei 78.5°. — Die Ausbeuten sind gut, denn man erhält nahezu 75 % der reinen Verbindung.

C_6HCl_4J. Ber. Cl 41.49, J 37.15.
Gef. » 41.40, » 37.25.

Versuche zur Herstellung des *as*-Tetrachlor-phenyljodidchlorids, $C_6HCl_4.JCl_2$.

Zur Herstellung des Jodidchlorids wurde *as*-Tetrachlorjodbenzol in wenig Chloroform gelöst, gut mit Eis gekühlt und Chlor eingeleitet. Es fiel aber selbst dann kein Jodidchlorid aus, wenn die Chlorzufuhr bis zur Verdunstung des Chloroforms fortgesetzt wurde. In solchen Fällen hinterblieb vielmehr eine flüssige, jodfreie Masse, die einen starken Geruch besaß. Auf Jodkalium reagiert das Produkt nicht. — Zu denselben Resultaten gelangt man, wenn man statt des Chloroforms Ligroin, Eisessig oder auch Pyridin verwendet. Es ist somit erwiesen, daß das *as*-Tetrachlorjodbenzol kein Jodidchlorid mehr zu bilden vermag, und daß es sein Jod bei der Chlorierung verliert.

Da das Pentachlorbenzol, das durch Substitution des Jods durch Chlor aus dem Tetrachlorjodbenzol zunächst entstehen sollte, fest ist, so ist es sehr wahrscheinlich, daß in dem bei der Chlorierung hinterbleibenden Öle ein Chloradditionsprodukt vorliegt. Für diese Annahme spricht auch der Geruch der Substanz, der an den scharfen, nicht unangenehmen Geruch des Tetrachlorthiophen-tetrachlorids erinnert, das Willgerodt[3]) bei der Chlorierung des Monojodthiophens erhielt.

D. Versuche zur Herstellung von Derivaten des Pentachlorjodbenzols mit mehrwertigem Jod.

Herstellung des Pentachlor-jodbenzols, C_6Cl_5J.

Als Ausgangsmaterial für diese Verbindung diente Witts[4]) 1.3.5-Dichloranilin. Um zu diesem zu gelangen, haben wir nach der Vorschrift

[1]) Buletinul 1, 156. [2]) Marburger phil. Diss. 1893.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 150. [4]) Diese Berichte 8, 144 [1875].

von Nölting und Collin[1]) Acetanilid nitriert, die erhaltene Substanz mit konzentrierter Salzsäure verseift und das dabei entstehende salzsaure *p*-Nitranilin in einem großen Überschuß von konzentrierter Salzsäure[2]) durch Zusatz von chlorsaurem Kalium chloriert. Das mit citronengelber Farbe ausfallende Dichlornitranilin wurde in der zwanzigfachen Menge Alkohol gelöst und auf die gewöhnliche Weise in Dichlornitrobenzol verwandelt. Die Reduktion dieser Verbindung mit Zinn und Salzsäure führte endlich zum 1.3.5-Dichloranilin, das aus seiner Lösung mit konzentrierter Natronlauge frei gemacht und mit Wasserdampf überdestilliert wurde. — Nach der Methode von Langer[3]) läßt sich 1.3.5-Dichloranilin leicht in Pentachloranilin überführen, wenn man in seine ätherische Lösung sehr vorsichtig unter Lichtabschluß Chlor einleitet. Aus der sich zuerst grün färbenden Lösung fällt nach einiger Zeit ein Niederschlag aus, der sich bei weiterer Chlorzufuhr fast ganz wieder auflöst. Filtriert man den Rest der festen Verbindung ab und läßt den Äther, damit er sich nicht entzündet, an der Luft verdunsten, so hinterbleibt als Rückstand das bei 232° schmelzende Pentachlor-anilin.

Zum Ersatz der Amidogruppe durch Jod wurde das Pentachloranilin in der 30-fachen Menge Eisessig gelöst, mit einem Überschuß konzentrierter Salzsäure versetzt und nach guter Kühlung mit Eis und Kochsalz von außen und einigen Eisstücken von innen mit Natriumnitrit diazotiert. Hierauf wurde in die Lösung des Diazosalzes so lange eine Jodkaliumlösung eingetröpfelt, bis kein Aufschäumen mehr stattfand. Zur Vollendung der Reaktion wurde der Kolbeninhalt erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte. — Auf diese Weise wurden aus 1.6 g Pentachloranilin 2 g Pentachlorjodbenzol, d. h. 88%, der theoretischen Ausbeute, gewonnen. Das erhaltene schöne, weiße Produkt schmilzt bei 208.5°. Istrati[4]), der auf ganz anderem Wege zu dieser Verbindung gelangte, gibt den Schmelzpunkt zu 207.5—208° an.

C_6Cl_5J. Ber. Cl 47.11, J 33.75.
Gef. » 47.00, » 33.99.

Versuche zur Herstellung des Pentachlor-phenyljodidchlorids.

Zur Herstellung dieses Jodidchlorids wurde Pentachlorjodbenzol in den verschiedensten geeigneten Lösungsmitteln aufgelöst und mit Chlor behandelt, aber in keinem Falle fiel das Jodidchlorid aus. Es wurde auch hier ein dünnflüssiges, jodfreies, stark riechendes Öl erhalten, dessen Zusammensetzung später festgestellt werden soll.

[1]) Diese Berichte **17**, 262 [1884].

[2]) Ein Überschuß von Salzsäure ist durchaus erforderlich, weil sonst statt des gelben ein stark verunreinigter, bräunlicher Niederschlag entsteht.

[3]) Ann. d. Chem. **215**, 120. Diese Berichte **15**, 1331 [1882].

[4]) Bull. soc. chim. [3] **5**, 169.

[illegible] Arbeiten ergeben.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

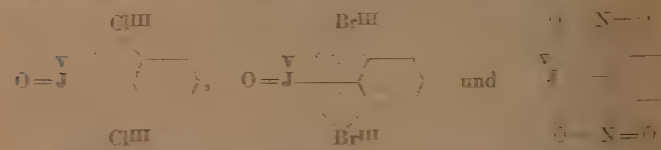
---

[1] Journ. f. prakt. Chem. [2] 61, 425.

aus diesem Grunde der Eintritt eines zweiten Sauerstoffatoms an das Jod verhindert wird.

In noch weit größerem Maße wird ein solcher Einfluß durch Nitrogruppen ausgeübt. Führt man in das [illegible]benzol zwei dieser beiden Nitrogruppen, ohne das Jod einzuführen, das Entstehen jeglicher Verbindung mit mehrwertigem Jod.

Eine [illegible] Verallgemeinerung der Bildung von Jodverbindungen, sowie aller Verbindungen mit mehrwertigem Jod, läßt sich mit Hilfe der [illegible] Annahme durch folgende Formeln veranschaulichen:



Wesentlich anders als die Trichlorjodbenzole verhalten sich das [illegible] und das Pentachlorjodbenzol. Diese Substanzen [illegible] keine Jodchloride mehr, auf das Jod ist in ihnen durch die Anwesenheit von Chloratomen so gelockert, daß es aus den Verbindungen [illegible] gemischte Mengen Chlorids [illegible] Lösungen [illegible] werden. Es wird also das Jod durch den Einfluß Anzahl der den Wasserstoff ersetzenden Chloratome gleichsam vom Kohlenstoff losgelöst, durch Chlor ersetzt und in Jodtrichlorid übergeführt, ohne daß vorher Jodchloride gebildet werden; denn daß diese nicht entstehen, wird dadurch bewiesen, daß in den sich bildenden Oelen stets geringe Mengen von unverändertem α-Tetrachlor- oder Pentachlorjodbenzol vorhanden waren.

Die Grenze der Reaktionsfähigkeit der Chlormonojodbenzole in Bezug auf die Bildung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod scheint erreicht zu sein, sobald mehr als 3 Chloratome in das Monojodbenzol eintreten. Es ist dies aber erst dann mit Sicherheit festgestellt, wenn sich durch Versuche ergibt, daß auch das symmetrische und das vicinale Tetrachlorjodbenzol, in dem das Jod nur durch ein Chloratom [illegible] wird, keine Verbindungen mit mehrwertigem Jod zu bilden vermögen.

Freiburg i. B., den 7. Oktober 1910.

440. Otto Dimroth und Karl Pfister: Über monosubstituierte Triazene und Versuche zur Darstellung des Triazens[1]).

[Aus dem Chem. Labor. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1910.)

Das Phenyl-triazen, $C_6H_5.N:N.NH_2$, der erste Repräsentant der monosubstituierten Triazene, wurde vor einiger Zeit durch Reduktion des Phenylazids mit ätherischer Zinnchlorürlösung dargestellt[2]). Es schien erwünscht, die Kenntnis dieser Körperklasse auf eine etwas breitere, experimentelle Basis zu stellen, und wir haben deshalb eine Reihe anderer aromatischer Azide der Reduktion unterworfen, in der Hoffnung, dabei in den Besitz von Triazenen zu gelangen, die durch den Einfluß geeigneter substituierender Gruppen erheblich stabiler wären, als das Phenyltriazen, und der Untersuchung, vor allem der Aufklärung der dort beobachteten Isomerieerscheinung, weniger Schwierigkeiten bereiten würden. Das Ergebnis der Versuche entsprach nicht so ganz den Erwartungen. Allerdings ist der Eintritt von Substituenten durchaus nicht ohne Einfluß auf die Beständigkeit der Triazene, aber er ist nicht so groß, als wir es wünschten, und erreicht bei weitem nicht die Stärke, wie etwa bei den Diazoniumsalzen, deren Zerfallsgeschwindigkeit ja bekanntlich in eminentem Maße variiert werden kann[3]).

Zudem äußert sich die Wirkung der meisten substituierenden Radikale im Phenyltriazen dahin, daß sie dessen Lebensfähigkeit noch verringern; in vielen Fällen erhielten wir deshalb bei der Reduktion der Azide nur die Spaltstücke der Triazene: Amin und Stickstoff. Etwas beständiger als das Phenyltriazen ist das *p*-Bromphenyltriazen, der *p*-Triazeno-benzoesäureester und das *p*-Benzoylphenyl-triazen. Die ersterwähnte dieser Substanzen zeigt auch die beim Phenyltriazen beobachtete Isomerie; aber es gelingt nicht, Derivate der isomeren Formen darzustellen. Die Zersetzlichkeit ist zu groß, um chemischen Eingriffen standzuhalten. So erhält man beispielsweise aus *p*-Bromphenyltriazen und Benzaldehyd nicht etwa eine Benzalverbindung $Br C_6H_4.N_2.N:CH.C_6H_5$, sondern statt dessen Benzal-*p*-bromanilin und Stickstoff. Nur mit Phenylcyanat reagieren die Triazene ohne Stickstoffentwicklung unter Bildung von Phenylazo-harnstoffen.

[1]) Vergl. Karl Pfister, Inauguraldissertation. München 1909.

[2]) O. Dimroth, diese Berichte **40**, 2376 [1907].

[3]) Hantzsch, diese Berichte **33**, 2517 [1900]; Euler, Ann. d. Chem. **325**, 292 [1902].

Nach der früher aufgestellten Regel[1]) mußte man erwarten, daß aliphatisch monosubstituierte Triazene noch mehr zum Zerfall neigen würden, als das Phenyltriazen. Wir führten einen Versuch mit Benzyl-azid aus, in der Absicht, durch Anwendung sehr tiefer Temperaturen eventuell dennoch zum Benzyl-triazen $C_6H_5.CH_2.N_3.NH_2$ zu gelangen. Aber es zeigte sich, daß das Benzylazid der Reduktion viel mehr Widerstand entgegensetzt, als das Phenylazid[2]). Bei —15°, wo Phenylazid durch ätherische Zinnchlorürlösung sehr rasch angegriffen wird, bleibt das Benzylazid noch intakt. Erst bei —10° wird es langsam reduziert; es ist aber selbstverständlich, daß bei dieser viel zu hohen Temperatur das Benzyltriazen sofort in Benzylamin und Stickstoff zerfällt.

Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse bei der Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure. Die schon vor 3 Jahren ausgesprochene Prognose[3]), daß das erste Reduktionsprodukt der Stickstoffwasserstoffsäure das Triazen sein müßte, das im höchsten Maße die Tendenz zeigen sollte, in Stickstoff und Ammoniak zu zerfallen:

$$N_3H_3 = NH_3 + N_2,$$

erwies sich als richtig. Man konnte nur dann einige Hoffnung auf die Isolierung des Triazens setzen, wenn es gelang, die Stickstoffwasserstoffsäure unter den allersubtilsten Bedingungen und bei äußerst niedriger Temperatur zu reduzieren. Die Stickstoffwasserstoffsäure aber läßt sich noch schwerer reduzieren, als das Benzylazid. Ätherische Zinnchlorürlösung wirkt selbst bei —10° kaum ein; bei etwas höherer Temperatur erfolgt die Reduktion, aber dabei zerfällt das Triazen sofort in Stickstoff und Ammoniak.

Hydrazin wird unter diesen Bedingungen nicht in nachweisbarer Menge gebildet. In wäßriger Lösung reduziert Zinnchlorür noch weit träger, selbst bei Zimmertemperatur kaum merklich. Beim Erwärmen erfolgt dann wieder die Zerlegung in Stickstoff und Ammoniak. Es

[1]) Dimroth, diese Berichte **38**, 687 [1905]; **39**, 3905 [1906].

[2]) Benzylazid und ebenso Methylazid reagieren auch viel träger mit Natriummalonsäureester. Ann. d. Chem. **364**, 222 [1909] und **373**, 366 [1910].

[3]) Diese Berichte **40**, 2389 [1907]. Inzwischen sind von Raschig Versuche zur Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure angestellt worden (Zeschr. f. angew. Chem. **23**, 972 [1910]). Die Deutung derselben, daß intermediär Diimid auftrete, dürfte wohl nicht richtig sein. Schon früher hatten sich Curtius und Darapsky (Journ. f. prakt. Chem. [2] **61**, 421 [1900]), Cooke, Proc. Chem. Soc. **19**, 213 [1903] und Dennis und Isham, Amer. Chem. Soc. **29**, 18 [1907] mit der Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure befaßt. Die letzteren Forscher stellten fest, daß ein Drittel des Stickstoffs in Ammoniak übergeführt wird.

wurden noch eine sehr große Anzahl von Versuchen angestellt, andere wirksamere Reduktionsmittel zu finden; aber weder Titanchlorür, noch Chromoacetat und Chromchlorür, Zinkstaub, amalgamiertes Aluminium und Magnesium bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak erfüllten die Hoffnung. Immerhin glauben wir, einen im experimentellen Teil beschriebenen Versuch dahin deuten zu müssen, daß das Triazen in wäßriger Lösung bei —10° für kurze Zeit existenzfähig ist.

Experimenteller Teil.

Die in der früheren Mitteilung beschriebene Methode der Reduktion der Arylazide mit ätherischer Zinnchlorür-salzwasserstoffsäure hat sich durchaus bewährt; nur sind noch einige Bemerkungen, die sich auf die Darstellung dieser Lösung beziehen, zuzufügen.

Da Wasser und Säuren auf die Triazene zersetzend wirken, schien es am günstigsten zu sein, eine völlig wasserfreie und möglichst wenig Salzsäure enthaltende ätherische Zinnchlorürlösung zu bereiten. Wir beobachteten jedoch, daß Zinnchlorür, wenn es im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet ist, sich in wasserfreiem Äther bei Einleiten beliebiger Mengen Chlorwasserstoff nicht löst, sondern sich in ein schweres mit Äther nicht mischbares Öl verwandelt. Erst bei Zusatz kleiner Mengen Wasser tritt dann Lösung ein, und zwar braucht man um so weniger Salzsäure zur Lösung, je mehr Wasser man zufügt. Die ätherische Zinnchlorürlösung enthält also offenbar eine Komplexverbindung aus Zinnchlorürchlorwasserstoffsäure mit Wasser und Äther. Um das Reduktionsmittel stets von genau definierter Zusammensetzung zu haben, trockneten wir deshalb das Zinnchlorür im Exsiccator unter öfterem Pulvern vollständig, übergossen je 85 g mit 500 ccm Äther (spez. Gewicht 0.722), setzten 3 ccm Wasser zu und brachten es dann durch Einleiten 60 g trockner Salzsäure in Lösung. Die auf diese Weise bereitete Reduktionslösung gab die günstigsten Resultate. Ferner erwies es sich vorteilhafter, nicht das Azid zum Zinnchlorür zuzugeben, sondern umgekehrt zu verfahren.

Je 1 g Azid wurde in trocknem Äther gelöst und dazu bei einer Temperatur von —15° bis —18° unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit sehr langsam (etwa im Verlauf einer Stunde) 10 ccm der ätherischen Zinnchlorürlösung zugetropft. Das Zinndoppelsalz des Triazens — es wurde festgestellt, daß es Doppelsalze des Stannichlorids sind — kystallisiert aus und wird nach einer halben Stunde abgesaugt, mit wasserfreiem Äther gewaschen und sofort wieder in einem Kolben

chen mit wasserfreiem Äther überschichtet. Die meisten Zinndoppelsalze lassen sich auf diese Weise in der Kältemischung einige Stunden ohne Zersetzung aufbewahren.

Die weitere Verarbeitung auf das freie Triazen erfolgt dann nach der früher mitgeteilten, von Fall zu Fall etwas zu modifizierenden Vorschrift.

Einige der für die Versuche nötigen Arylazide sind in der Literatur noch nicht beschrieben; sie wurden sämtlich auf bekannte Weise aus den Diazoniumperbromiden mit Ammoniak hergestellt.

p-Tolyl-azid, Öl von charakteristischem, anisartigem Geruch, das bei 10 mm Druck bei 80° destilliert.

0.2166 g Sbst.: 61.6 ccm N (17°, 711 mm).

$C_7H_7N_3$. Ber. N 31.61. Gef. N 31.32.

Bei der Reduktion erfolgt die Abscheidung des Zinndoppelsalzes so langsam, daß es nicht gelingt, das Triazen vor dem Zerfall zu bewahren.

o-Bromphenyl-azid geht bei der Destillation mit Wasserdampf rasch und in sehr reinem Zustand über, so daß eine Vakuumdestillation überflüssig ist.

0.3165 g Sbst.: 60.8 ccm N (15°, 705 mm).

$C_6H_4BrN_3$. Ber. N 21.26. Gef. N 21.12.

o-Bromphenyl-triazen scheidet sich bei der Reduktion als Zinndoppelsalz in grob krystallinischer Form rasch ab. Dies verpufft beim Aufbewahren auf dem Uhrglas nach einigen Minuten. Das mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Triazen bleibt beim Abdunsten der Ätherlösung krystallinisch zurück. Es ist äußerst labil und verpufft beim Aufstreichen auf Ton sofort.

m-Bromphenyl-azid destilliert bei 100 mm bei 99°.

0.1723 g Sbst.: 32.8 ccm N (13°, 705 mm).

$C_6H_4BrN_3$. Ber. N 21.26. Gef. N 21.08.

m-Bromphenyl-triazen ist ebenso zersetzlich wie die *o*-Verbindung. Das Zinndoppelsalz läßt sich zwar leicht isolieren, bei der Umsetzung mit Natronlauge aber zersetzt sich der größte Teil unter Gasentwicklung. Beim Abdunsten des Äthers hinterbleiben nur wenige Krystalle, die man auf Ton vom flüssigen *m*-Bromanilin trennen kann. Sie verpuffen bei sehr gelinder Erwärmung und entwickeln mit Alkohol oder Säure lebhaft Stickstoff.

p-Bromphenyl-azid ist von P. Grieß[1]) schon kurz erwähnt worden, es destilliert bei 10 mm Druck bei 105°.

---

[1]) Jahresber. 1866, 453.

p-Bromphenyl-triazen läßt sich ohne Schwierigkeit als Zinndoppelsalz isolieren. Dasselbe entwickelt beim Übergießen mit Alkohol oder Wasser lebhaft Stickstoff, an der Luft nimmt es bald eine rötliche Färbung an und zersetzt sich ohne Verpuffung.

Aus dem Zinndoppelsalz setzt man durch Eintragen in mit Äther überschichtete Natronlauge bei —15° das Triazen in Freiheit — auf 1 g Bromphenylazid 40 ccm Natronlauge und 25 ccm Äther —, schüttelt die Ätherschicht mit einer auf 60 ccm verdünnten Lösung von 1 g Kupferchlorür in 10 ccm 20-proz. Ammoniak durch, wäscht sie einige Male mit Wasser und filtriert. Man saugt alsdann den Äther im Vakuumexsiccator zum großen Teil, aber nicht vollständig, ab, wobei sich die Cuproverbindung des Bromphenyltriazens in schönen, gelben Krystallen abscheidet.

Diese wäscht man nach einander mit verdünnter Essigsäure, Wasser, Alkohol und Äther. Die Ausbeute beträgt etwa 50 % der Theorie.

0.3468 g Sbst.: 0.3410 g CO_2, 0.0636 g H_2O. — 0.1408 g Sbst.: 20.4 ccm N (17°, 715 mm). — 0.3526 g Sbst.: 0.1081 g CuO.

$C_6H_5BrN_3Cu$. Ber. C 27.43, H 1.91, N 16.05, Cu 24.23.
Gef. » 27.44, » 2.10, » 16.04, » 24.05.

Trotz der gut stimmenden Analyse ist das so bereitete Kupfersalz nicht völlig rein. Beim Versuch, es aus organischen Lösungsmitteln umzukrystallisieren, zersetzt es sich fast regelmäßig unter Stickstoffentwicklung. Ein einziges Mal gelang es, eine schöne Krystallisation aus warmem Epichlorhydrin zu erhalten. Das umkrystallisierte Präparat ließ sich monatelang ohne Zersetzung aufbewahren, während die direkt aus der Ätherlösung gewonnene Substanz zweifellos infolge einer minimalen Verunreinigung viel weniger haltbar ist. Diese wird im Exsiccator nach einigen Tagen mißfarbig und fällt allmählich völliger Zersetzung anheim. *p*-Bromphenyltriazenkupfer verpufft über der Flamme, ebenso beim Betupfen mit rauchender Salpetersäure lebhaft, mit verdünnter Salzsäure entwickelt es langsamer Stickstoff als Phenyltriazenkupfer.

2 g Cuproverbindung werden bei —15° in eine mit 20 ccm Äther überschichtete Lösung von 15 g Cyankalium in 25 ccm Wasser langsam eingetragen, wobei alles in Lösung geht. Die Ätherlösung wäscht man dann rasch mit Eiswasser und trocknet sie in der Kältemischung mit Natriumsulfat. Auf Zusatz von 30—40 ccm Gasolin krystallisiert das freie Bromphenyl-triazen in Form farbloser, länglicher Blättchen aus. Diese schmelzen kurz nach der Darstellung bei 36.5° unter Zerfall in Stickstoff und Bromanilin. Bald jedoch, meist schon nach einigen Minuten zeigen sie dieselbe Umwandlungserscheinung, die zu-

erst beim Phenyltriazen beobachtet wurde. Eine eigentümliche, gut mit freiem Auge sichtbare Bewegung kommt in die Kryställchen, die zum Teil lebhaft umherhüpfen. Nach einigen Minuten ist wieder Ruhe eingetreten und die Substanz schmilzt jetzt unter Stickstoffentwicklung bei 39°. Durch Lösen in Äther und Ausfällen mit Petroläther erhält man wieder den ursprünglichen Körper vom Schmp. 36.5°.

Das *p*-Bromphenyltriazen ist etwas beständiger als das Phenyltriazen; bei Kellertemperatur im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium aufbewahrt, ist es nach einigen Tagen noch nicht vollständig zerfallen, sondern gibt mit Säuren noch Gasentwicklung. Diese längere Haltbarkeit hängt wohl zum Teil damit zusammen, daß das durch den Zerfall kleiner Teilchen gebildete feste *p*-Bromanilin nicht wie das flüssige Anilin die Zersetzung der ganzen Substanzmenge auslöst.

Wasser und verdünnte Essigsäure spalten das Triazen bei Zimmertemperatur verhältnismäßig langsam, Mineralsäuren verursachen lebhafte Gasentwicklung.

Im Gegensatz zum Phenyltriazen läßt sich das *p*-Bromphenyltriazen zur Analyse bequem abwägen. Diese wurde in der Weise ausgeführt, daß man die Substanz durch vorsichtiges und gelindes Erwärmen zersetzt und das Volumen des entwickelten Stickstoffs bestimmte. Das zurückbleibende *p*-Bromanilin wurde durch Schmelzpunktsbestimmung auf seine Reinheit geprüft.

0.0624 g Sbst. entwickelten 8.2 ccm N (19°, 701 mm) und hinterließen 0.0536 g *p*-Bromanilin.

$C_6H_6BrN_3$.	Ber. N (2 Atome)	14.04, *p*-Bromanilin	85.96.
	Gef. »	14.17, »	85.90.

Bringt man *p*-Bromphenyltriazen in Ätherlösung bei —15° mit säurefreiem Benzaldehyd zusammen, so entweicht Stickstoff, und beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt quantitativ *p*-Brombenzal-anilin vom Schmp. 66°.

2.4-Dibromphenyl-azid ist schon von P. Grieß dargestellt worden. Es ist mit Wasserdampf flüchtig und krystallisiert aus Äther in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 62°.

Bei der Reduktion gibt es ein Zinndoppelsalz, das mit Wasser äußerst lebhaft Stickstoff entwickelt. Bei der Zerlegung mit Lauge aber zerfällt das Dibromphenyltriazen fast vollständig in Dibromanilin und Stickstoff.

2.4.6-Tribromphenyl-triazen konnte ebenfalls nicht erhalten werden. Das Tribromphenylazid[1]) wird langsam reduziert, und das Zinndoppelsalz fällt nicht rasch genug aus, um der Zersetzung zu

[1]) Silberstein, Journ. f. prakt. Chem. [2] **27**, 116 [1883].

entgehen. Es entwickelt sich schon während der Reaktion Gas, und man kann schließlich nur Tribromanilin isolieren.

p-Methoxyphenyl-azid[1]) läßt sich durch Destillation mit Wasserdampf reinigen. Man erhält es als Öl, das bald zu bei 36° schmelzenden Krystallen erstarrt.

Bei der Reduktion konnte kein Triazen erhalten werden. Das ausfallende Salz entwickelt mit Wasser keinen Stickstoff. Nach dem Zerlegen mit Natronlauge erhält man ein Öl, welches ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reduziert; die wäßrige Lösung enthält reichlich Ammoniak. Offenbar wird in diesem Falle das Triazen zu Anisylhydrazin und Ammoniak weiter reduziert.

p-Azido-benzoesäure[2]) gibt bei der Reduktion ein Zinndoppelsalz, das mit Wasser und beim Erwärmen lebhaft Stickstoff entwickelt. Die Triazeno-benzoesäure läßt sich aber nicht daraus isolieren, da sie mit Lauge unter stürmischem Aufbrausen in *p*-Amidobenzoesäure und Stickstoff zerfällt.

p-Azido-benzoesäure-äthylester ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Er siedet bei 10 mm bei 150° und erstarrt zu einer strahligen krystallinischen Masse vom Schmp. 18°.

0.1928 g Sbst.: 37.8 ccm N (18°, 728 mm).

$C_9H_9O_2N_3$. Ber. N 22.05. Gef. N 21.81.

p-Triazeno-benzoesäure-äthylester, $C_6H_4(CO_2C_2H_5).N_3H_2$.

Das Zinndoppelsalz ist relativ beständig; es verpufft nicht spontan, sondern erst beim Erwärmen; bei mehrstündigem Stehen an der Luft ist es noch nicht völlig zersetzt.

Das Cuprosalz wurde in der beim *p*-Bromphenyltriazen beschriebenen Weise hergestellt, nur verwendet man wegen der Schwerlöslichkeit desselben 100 ccm Äther. Es krystallisiert rasch aus der Ätherlösung aus, die man deshalb möglichst schnell von der ammoniakalischen Kupferlösung trennen muß. Die Ausbeute beträgt ca. 55% der Theorie. Es läßt sich meist gut aus Chloroform umkrystallisieren, zuweilen beginnt allerdings dabei eine Zersetzung, die dann unter Gasentwicklung und Braunfärbung rasch weiterschreitet. Ein sehr haltbares Präparat erhält man auch, wenn man das aus dem Äther abgeschiedene feinpulverige Salz einige Zeit bei gelinder Wärme mit Chloroform digeriert. Ohne sich völlig zu lösen, geht es auf diese Weise in einen grobkrystallinischen Zustand über. Man kann es dann monatelang im Präparatengläschen aufbewahren. Glänzende, gold-

---

[1]) Rupe und v. Majewski, diese Berichte **33**, 3405 [1900].

[2]) Grieß, loc. cit.

farbige Blättchen, die sich bei ca. 130° zersetzen. Es verpufft über der Flamme; von verdünnter Salzsäure wird es nur langsam zerlegt.

0.2805 g Sbst.: 0.4335 g CO_2, 0.1021 g H_2O. — 0.1494 g Sbst.: 22.4 ccm N (15°, 706 mm). — 0.3612 g Sbst.: 0.1124 g Cu_2S.

$C_9H_{10}O_2N_3Cu$. Ber. C 42.21, H 3.94, N 16.46, Cu 24.86.
Gef. » 42.15, » 4.07, » 16.51, » 24.85.

Der freie *p*-Triazeno-benzoesäure-ester krystallisiert aus der ätherischen Lösung auf Zusatz von Gasolin in glänzenden Körnchen oder fedrigen Nädelchen, die bei 68° unter Zersetzung schmelzen. Eine Umwandlungserscheinung, wie sie beim Phenyltriazen und *p*-Bromphenyltriazen auftritt, konnte nicht beobachtet werden. Die Substanz ist ziemlich haltbar; im Exsiccator bei Kellertemperatur aufbewahrt, verliert sie langsam Stickstoff und verwandelt sich in *p*-Aminobenzoesäure-ester, aber selbst nach einigen Wochen ist dieser Zerfall noch nicht ganz vollständig. Bei höherer Temperatur verläuft derselbe explosionsartig; bei zwei Versuchen, die Analyse wie beim *p*-Bromphenyltriazen auszuführen, ging die Substanz und die Apparatur durch eine heftige Explosion verloren, als wir das Kölbchen vorsichtig mit heißem Wasser anheizten. Alkohol und verdünnte Säuren zersetzen die Substanz bei Zimmertemperatur mit mäßiger Geschwindigkeit. Zur Analyse wurde sie verbrannt; man muß dabei nur darauf achten, sie mit einer genügend großen Menge Kupferoxyd zu mischen.

0.2136 g Sbst.: 0.4402 g CO_2, 0.1144 g H_2O. — 0.1604 g Sbst.: 30.6 ccm N (14°, 724 mm).

$C_9H_{11}O_2N_3$. Ber. C 55.90, H 5.74, N 21.80.
Gef. » 56.19, » 5.99, » 21.61.

Mit Phenylcyanat vereinigt sich das Triazen in ätherischer Lösung in der Kältemischung im Laufe einer Stunde zu einem Azoharnstoff, $C_6H_4(CO_2C_2H_5).N:N.NH.CO.NH.C_6H_5$. Man verdunstet die Ätherlösung im Vakuum unter Vermeidung des Zutritts von Feuchtigkeit, wäscht den Rückstand zur Entfernung eines kleinen Restes von Phenylcyanat mit wenig niedrig siedendem Gasolin und krystallisiert ihn zweimal aus Alkohol um. Farblose, glänzende, dünne, sechseckige Blättchen, die bei 135° unter Gasentwicklung schmelzen; leicht löslich in Chloroform, Aceton, Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0.1836 g Sbst.: 30.0 ccm N (16°, 705 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N_4$. Ber. N 17.93. Gef. N 17.90.

Schüttelt man die ätherische Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung, so fällt ein citronengelbes Silbersalz aus.

In verdünnter Natronlauge löst sich der Azoharnstoff langsam, aber vollständig mit intensiv gelber Farbe. Dabei wird die Carbäthoxylgruppe verseift. Aus der alkalischen Lösung fällt auf Zusatz von Essigsäure die freie Carbonsäure, $C_6H_4(CO_2H).N:N.NH.CO.NH.C_6H_5$, aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 172° schmilzt. Feine, farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aceton.

0.0972 g Sbst.: 17.2 ccm N (17°, 721 mm).

$C_{14}H_{13}O_3N_4$. Ber. N 19.68. Gef. N 19.76.

Mit ätherischer Salzsäure werden die beiden Azoharnstoffe gespalten und zwar unter Stickstoffentwicklung in Phenylcyanat und *p*-Amidobenzoesäure bezw. *p*-Amidobenzoesäureester.

Mit Benzaldehyd in ätherischer Lösung bei niederer Temperatur zusammengebracht, entwickelt der Triazenobenzoesäureester nicht sofort Gas, das Reaktionsprodukt ist jedoch zu labil, als daß man es isolieren könnte. Etwas beständiger ist das Kondensationsprodukt mit Formaldehyd. Dies wurde erhalten, indem man die ätherische Lösung des Triazens mit der äquivalenten Menge einer 35-prozentigen wäßrigen Formaldehydlösung unter Kühlung schüttelte. Die Ätherschicht wurde dann rasch mit Eiswasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuumexsiccator abgesaugt, wobei eine krystallinische Substanz hinterblieb, die rasch auf Ton ausgebreitet wurde. Diese Substanz verliert äußerst leicht Stickstoff, sowohl mit allen organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur, wie auch beim Aufbewahren im Exsiccator. Sie zersetzt sich, frisch bereitet, bei 48° unter Gasentwicklung und hinterläßt einen Rückstand, der bei 180°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 188° schmolz und sich als Methylen-di-*p*-aminobenzoesäure-ester, $[C_6H_4(CO_2C_2H_5).NH]_2CH_2$, erwies. Denn dieselbe Substanz wurde aus *p*-Amidobenzoesäureester und Formaldehyd erhalten.

0.2437 g Sbst.: 0.5920 g CO_2, 0.1429 g H_2O. — 0.2970 g Sbst.: 22.8 ccm N (15°, 727 mm).

$C_{19}H_{22}O_4N_2$: Ber. C 66.63, H 6.48, N 8.21.
Gef. » 66.25, » 6.56, » 8.70.

Daraus wird man schließen, daß das Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Triazenobenzoesäureester, das zu labil ist, als daß es zur Analyse gebracht werden könnte, die Konstitution $C_6H_4.(CO_2C_2H_5).N_2.NH.CH_2.NH.N_2.(CO_2C_2H_5)C_6H_4$ besitzt.

p-Benzoylphenyl-azid, $C_6H_5CO.C_6H_4.N_3$, wurde aus *p*-Aminobenzophenon über das Diazoniumperbromid hergestellt, und zuerst aus Ligroin, dann noch einmal aus Äther umkrystallisiert. Blaßgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 74.5°.

0.0970 g Sbst.: 16.4 ccm N (16°, 715 mm).

$C_{13}H_9ON_3$. Ber. N 18.87. Gef. N 18.79.

Durch Reduktion mit ätherischer Zinnchlorürlösung erhält man das Zinndoppelsalz des Triazens, das mit Wasser lebhaft reagiert und an der Luft ohne Verpuffung sich in etwa einer Stunde zersetzt. Das daraus erhaltene Triazen gehört zu den beständigeren Vertretern dieser Körperklasse, es löst sich in Äther bei Zimmertemperatur ohne Gasentwicklung und hält sich im Exsiccator fast einen Tag. Wir haben es jedoch nicht näher untersucht, da die Reinigung über das Cuprosalz Schwierigkeiten machte.

α-Naphthyl-azid ließ sich nicht zum Triazen reduzieren, sondern gab α-Naphthylhydrazin und Ammoniak.

β-Naphthyl-azid gibt bei der Reduktion zwar ein lebhaft verpuffendes, mit Wasser Gas entwickelndes Zinndoppelsalz, aus dem aber kein Triazen erhalten werden konnte. Dasselbe zersetzte sich bei dem Versuche zur Isolierung fast vollständig in Stickstoff und β-Naphthylamin.

Benzyl-azid wird, wie schon erwähnt, bei — 15° von ätherischer Zinnchlorürlösung noch nicht angegriffen. Läßt man die Temperatur etwas höher steigen, so fällt unter Gasentwicklung das Zinndoppelsalz des Benzylamins aus. Hydrazin und Ammoniak ließen sich nicht nachweisen.

Über die Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure ist das Wesentliche schon im theoretischen Teil erwähnt worden. Indem wir auf die detaillierte Beschreibung der vielen vergeblichen Experimente, die die Darstellung des Triazens zum Ziel hatten, verzichten, soll hier nur ein Versuch mitgeteilt werden, welcher zur quantitativen Bestimmung der Spaltstücke des Triazens — Stickstoff und Ammoniak — angestellt wurde.

Ein Kölbchen, das mit einem Tropftrichter und einem mit dem oberen Ende des Azotometers verbundenen Gasableitungsrohr versehen war, enthielt eine gewogene Menge Kaliumazid in wäßriger Lösung. Man ließ einen großen Überschuß wäßriger Zinnchlorürlösung zutropfen und erwärmte, da bei Zimmertemperatur kaum Reaktion eintritt, zuerst gelinde, schließlich zur Vollendung der Reaktion auf Siedetemperatur. Um die Verflüchtigung der Stickstoffwasserstoffsäure möglichst zu verhindern, kühlte man das Gasableitungsrohr mit Eis. Trotzdem hat sich wohl, wie die Analyse zeigt, eine kleine Menge Stickstoffwasserstoffsäure der Reduktion entzogen. Nach der Abkühlung des Apparates wurde das Azotometer abgelesen, die Zinnchlorürlösung mit Natronlauge destilliert und das Ammoniak titriert.

0.1372 g Kaliumazid gaben 41.7 ccm N (18°, 693 mm) und 0.0289 g NH_3.

N_3K. Ber. N_2 34.55, NH_3 20.99.
Gef. » 32.50, » 21.07.

Schließlich mag ein Versuch erwähnt werden, welcher den Schluß erlaubt, daß das Triazen in wäßriger Lösung immerhin eine gewisse, wenn auch kurze Zeit existiert. Wenn man eine ziemlich konzentrierte wäßrige Lösung von Kaliumazid unter Zusatz von Chlorammonium und etwas Ammoniak bei — 10° mit verkupfertem Zinkstaub versetzt, so tritt sofort Reduktion ein, und der größte Teil des gebildeten Triazens zerfällt spontan unter Stickstoffentwicklung. Filtriert man nach kurzem Schütteln vom Zinkstaub rasch ab, so entwickelt die Lösung nicht sehr kräftig, aber doch deutlich noch einige Zeit Gasblasen. Diese Gasentwicklung wird kräftiger auf Zusatz von Salzsäure; es kann sich also nicht um Übersättigung handeln. Blinde Versuche, ohne Zusatz von Kaliumazid, zeigten diese Erscheinung niemals. Als wir schließlich, um das Triazen länger zu konservieren, bei niedererer Temperatur arbeiteten und dabei den Gefrierpunkt der Lösung durch Sättigung mit leicht löslichen Salzen, Magnesiumchlorid oder Natriumjodid, erniedrigten, zeigte sich leider, daß dann das Kaliumazid kaum mehr angegriffen wird.

441. Otto Dimroth:
Selbstzersetzung des Phenyl-nitro-methans.

[Aus dem Chem. Lab. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1910.)

Praktikanten des hiesigen Laboratoriums machten die Beobachtung, daß Präparate von Phenyl-nitro-methan bei längerem Stehen prächtige große Krystalle in reichlicher Menge abschieden. Der Vorgang erfolgt unter Gasentwicklung; eine mehrere Jahre alte Flasche, deren Stopfen sich fest verkittet hatte, explodierte beim Öffnen heftig. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz die Substanz bei 161°, sie erwies sich nach all ihren Eigenschaften und den Ergebnissen der Analyse als Dibenzhydroxamsäure.

0.2306 g Sbst.: 0.5880 g CO_2, 0.0960 g H_2O. — 0.2942 g Sbst.: 15.6 ccm N (16°, 717 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N$. Ber. C 69.68, H 4.60, N 5.82.
Gef. » 69.62, » 4.58, » 5.90.

Umwandlung von Nitroverbindungen in die isomeren Hydroxamsäuren sind wiederholt festgestellt worden. So fanden Bamberger

und Rest[1]), daß beim Ansäuern alkalischer Lösungen von Isophenylnitromethan, sowie beim Schütteln von Phenylnitromethan mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure geringe Quantitäten von Benzhydroxamsäure entstehen. Glatter verläuft diese Umlagerung bei der Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumsalze der Nitroparaffine[2]).

Aus Benzhydroxamsäure aber bildet sich, wie Marquis[3]) beobachtete, Dibenzhydroxamsäure unter dem Einfluß sehr verschiedenartiger Reagenzien — Cyankalium, Natriumnitrit, Acetessigester. Dabei muß sich Hydroxylamin abspalten, das eventuell weiter zerfällt.

Eine Kombination dieser beiden Vorgänge, Isomerisation des Phenylnitromethans zu Benzhydroxamsäure und Umwandlung der letzteren in Dibenzhydroxamsäure spielt sich demnach zuweilen beim Lagern von Phenylnitromethan von selbst ab, vielleicht unterstützt oder verursacht durch katalytisch wirkende Verunreinigungen.

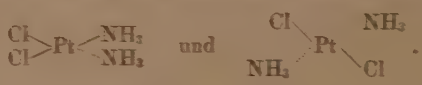
---

442. Iwan Ostromisslensky und Aug. Bergmann: Untersuchungen über die Isomerie der Komplexverbindungen. I. Über die asymmetrischen Komplexverbindungen des Platins.

[Aus dem Chem. Laboratorium für organ. und allgem. Chemie der Kaiserl. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1910.)

A. Werner nimmt an, daß die vier Radikale im Molekül der Platodiamminsalze mit dem zentralen Platinatom in einer und derselben Ebene geordnet sind. Hieraus wird die Isomerie der Peyroneschen Verbindungen mit den Derivaten der Reisetschen zweiten Basis erklärt[4]):



[1]) Diese Berichte **35**, 45 [1902].

[2]) Nef, diese Berichte **29**, 1218 [1896]; Hollemann, Rec. trav. chim. Pays-bas **15**, 356 [1897].

[3]) Compt. rend. **140**, 1398 [1905].

[4]) Die Abwesenheit der Isomerie bei den cyclischen Komplexverbindungen vom allgemeinen Typus $\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}\!>\!Me\!<\!\begin{matrix} NH_3.R' \\ NH_3.R'' \end{matrix}$ (a und b die elektronegative Gruppe, Me ein Metall, R' und R'' Kohlenstoffradikale) spricht jedenfalls zu-

Diese Hypothese zieht aber zwischen den Platinkomplexen und den Verbindungen der anderen vierwertigen Elemente, z. B. des Zinns, des Kohlenstoffs u. dergl. eine scharfe Grenze: die Radikale, bezw. die Atome dieser Verbindungen sind jedenfalls als im Raume geordnet zu betrachten. Andererseits ruft bekanntlich die Betätigung der sogenannten »Nebenvalenzen« anscheinend keine wesentliche Änderung in der Konfiguration der betreffenden Moleküle hervor. So sind z. B. die Verbindungen des vierwertigen Schwefels der allgemeinen Formel $\left[a-S\begin{smallmatrix}b\\c\end{smallmatrix}\right]x$ optisch aktiv[1]).

Würden nun die entsprechenden komplexen Verbindungen des Platins, z. B. $\begin{smallmatrix}a\\b\end{smallmatrix}>Pt\begin{smallmatrix}m\\n\end{smallmatrix}$ oder $\left\{\begin{smallmatrix}a\\b\end{smallmatrix}>Pt\begin{smallmatrix}m\\n\end{smallmatrix}\right\}m_2$ u. dergl. auch in optischen Isomeren existenzfähig sein, so wäre hieraus zu folgern, daß die Schwerpunkte der Atome bezw. Radikale dieser Verbindungen jedenfalls nicht in einer Ebene geordnet sind. Die Isomerie der Verbindungen von Peyrone und Reiset müßte dann selbstverständlich auf einem anderen Wege erklärt werden[2]).

Die entsprechende experimentelle Untersuchung schien uns auch von einer anderen Seite nicht ohne Interesse zu sein; sie würde erlauben zu entscheiden, ob es zwischen den sogenannten »Haupt«- und »Nebenvalenzen« überhaupt einen wesentlichen Unterschied gibt[3]).

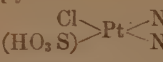
In der vorliegenden Arbeit wird eine beständige, asymmetrische, schön krystallisierende Platinverbindung beschrieben, und zwar das

gunsten der Wernerschen Auffassung; denn diese Auffassung setzt die Unmöglichkeit der Isomerie gerade im gegebenen Falle voraus. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß derartige Isomere unter geeigneten Bedingungen existenzfähig sind; es fehlt bis jetzt nur an einer allgemein anwendbaren Methode zu deren Darstellung; die einfachste Verbindung dieser Art, das Platoäthylendiamminchlorid, zersetzt sich beim Erwärmen unter Verkohlung. Möglicherweise wird es gelingen, diese Isomerisation durch Belichtung der einen Verbindung mit ultravioletten Strahlen hervorzurufen. (Vergl. darüber I. Ostromisslensky und Aug. Bergmann, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **42**, 613 und 615 [1910] und Ramberg, diese Berichte **43**, 580 [1910]).

[1]) Um diese Tatsache in Einklang mit seiner Theorie zu bringen, nimmt A. Werner an, daß die Asymmetrie dieser Verbindungen, somit auch ihre optische Aktivität durch den Bau des (»polaren«) Schwefelatoms selbst hervorgerufen ist: $\left[\begin{smallmatrix}a\\ \\ \end{smallmatrix}\overset{+}{S}\begin{smallmatrix}b\\c\end{smallmatrix}\right]x$. Vergl. A. Werner, »Lehrbuch der Stereochemie«, S. 317 [1904], Jena.

[2]) [3]) Unsere theoretischen Anschauungen beabsichtigen wir später an einer anderen Stelle ausführlich zu veröffentlichen.

cis-Plato-pyridin-ammin-chloro-sulfit,



Die saure Gruppe SO_3H haben wir in das Molekül mit Absicht eingeführt, um die Versuche zur Spaltung dieser Verbindung in optische Antipoden zu erleichtern. Außerdem beschreiben wir in dem experimentellen Teil einige neue Platinkomplexe.

Experimenteller Teil.

Plato-semi-toluylendiamin-chlorid,

$$[Cl_2\,Pt\,(NH_2)_2 > C_6H_3\,.\,CH_3],$$

ist noch nicht beschrieben worden.

5 g des Scheringschen Kaliumchloroplatinits wurden in Wasser gelöst; die filtrierte Lösung wurde mit 1.6 g des 1.3.4-Toluylendiamins (Kahlbaumsches Präparat) ca. 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Der Niederschlag wurde nach dem Absaugen mit Wasser und mit heißem Weingeist gewaschen und im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0.1494 g Sbst.: 0.0742 g Pt. — 0.2881 g Sbst.: 18.7 ccm N (17°, 758 mm).

$PtCl_2N_2C_7H_{10}$. Ber. Pt 50.22, N 7.24.
Gef. » 49.67, » 7.46.

Mikrokrystallinische, gelbliche Nadeln mit einem deutlichen Stich ins Grüne. Die Substanz ist in den gewöhnlichen Solvenzien unlöslich, etwas hygroskopisch; beim Erwärmen im Capillarrohr zersetzt sie sich allmählich, ohne zu schmelzen; beim längeren Stehen nimmt sie unter der Wirkung der Sonnenstrahlen eine hellere Färbung an.

Wir versuchten, von dieser Verbindung aus zu einem asymmetrischen Komplex zu gelangen:

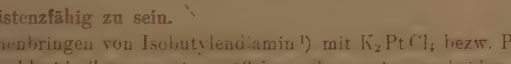
Es ergab sich aber, daß die Cl-Atome hier durch die saure SO_3H-Gruppe nicht zu ersetzen sind. Beim Erwärmen einer wäßrigen Suspension der Substanz mit Ammonium- bezw. Natriumsulfit oder Bisulfit wird je nach der Temperatur und Konzentration der reagierenden Komponenten entweder ein violett gefärbter (A) oder ein farbloser (B), seidenglänzender, krystallinischer Niederschlag (feine Nadeln) ausgeschieden. An der Luft verliert A seine Färbung, indem es allmählich in das oben erwähnte Produkt B übergeht. Wird B angesäuert, so verwandelt es sich fast momentan in eine unlösliche, grünlichgelbe Substanz, die anscheinend mit dem ursprünglichen Platinchlorid identisch ist. Wir versuchten noch, in eine wäßrige Suspension des Platosemitoluylendiamminchlorids Schwefligsäure einzuleiten. Bei 100°

tritt eine Reaktion ein, indem die Substanz rein gelbe Färbung annimmt, ohne aber in Lösung überzugehen. Die Analyse des filtrierten und getrockneten Niederschlages ergab:

0.1155 g Sbst.: 0.1046 g CO_2, 0.0344 g H_2O. — 0.0798 g Sbst.: 0.0363 g Pt. — 0.1752 g Sbst.: 0.0782 g Pt.

$[Cl(SO_3H)Pt(N_2H_{10}C_7)]$. Ber. Pt 44.94, C 19.38, H 2.56.
$[(SO_3H)_2Pt(N_2H_{10}C_7)]$. » » 40.66, » 17.53, » 2.52.
Gef. » 45.49, 44.64, » 24.70, » 3.30.

Plato-semi-isobutylendiamin-chlorid, $[Cl_2Pt(NH_2)_2C_4H_8]$, ebenso wie die asymmetrische Verbindung

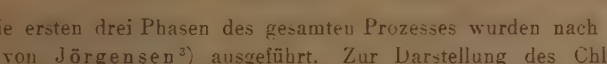


scheinen nicht existenzfähig zu sein.

Beim Zusammenbringen von Isobutylendiamin[1]) mit K_2PtCl_4 bezw. Platosemitolylendiaminchlorid (letzteres in wäßriger Suspension) scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ein amorpher, tiefschwarz gefärbter Niederschlag sofort aus, und die Lösung geht auch tiefschwarz gefärbt durch das Filter[2]).

Plato-semi-pyridin-ammin-chlorosulfit ist von uns in folgender Weise dargestellt worden:

$$K_2PtCl_4 + C_5H_5N \longrightarrow \text{I. } [Cl_2Pt(NC_5H_5)_2]$$
$$\xrightarrow{+NH_3} \text{II. } [Pt(NC_5H_5)_2(NH_3)_2]$$
$$\xrightarrow{-NH_3-C_5H_5N} \text{III. } [Cl_2Pt(NC_5H_5)(NH_3)]$$



Die ersten drei Phasen des gesamten Prozesses wurden nach Angaben von Jörgensen[3]) ausgeführt. Zur Darstellung des Chlorosulfits leitet man in eine wäßrige Suspension des Platosemipyridinamminchlorids (III) unter Erwärmen auf einem kochenden Wasserbade einen Strom von Schwefligsäure ein. Nach einiger Zeit geht das Chlorid (III) zum größten Teile in Lösung über, und es bleibt auf dem Boden des Gefäßes nur eine unbedeutende Menge einer gelb gefärbten Substanz, die wir der Kürze halber als A bezeichnen (siehe weiter unten S. 2773); sie ist mit dem ursprünglichen Chlorid nicht identisch.

---

[1]) Das Präparat wurde nach Angaben von K. W. Ssidorenko hergestellt. Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **1906**, 955.

[2]) Dieselbe Erscheinung tritt auch beim Zusammenbringen von K_2PtCl_4 mit dem Kaliumsalz der *asymm.* Dimethylbernsteinsäure auf.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **33**, 489 [1886].

Aus der filtrierten und etwas auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampften Lösung scheiden sich nach ruhigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen farblose, wasserhelle, glasglänzende Krystalle des Platosemipyridinamminchlorosulfits aus, die außerordentlich flächenreich sind; sie sind beim weiteren Stehen der Lösung fast in beliebiger Größe zu erhalten.

Die Substanz löst sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform dagegen ist sie in reinem Zustande fast unlöslich. Im Capillarröhrchen erhitzt, bläht sie sich bei ca. 173° plötzlich auf, indem sie eine gelbe Färbung annimmt, ohne dabei zu verkohlen. Die Substanz enthält Schwefel (Nitroprussidnatrium, essigsaures Blei) und Chlor (Silbernitrat); die wäßrigen Lösungen reagieren auf Lackmuspapier sauer. Mit Brucin gibt sie ein in gewöhnlichen Solvenzien sehr leicht lösliches Salz, bezw. eine Doppelverbindung, die sich aus wäßrigem Alkohol in großen, durchsichtigen Tafeln ausscheidet. Beim Erwärmen des Chlorosulfits mit Ätznatron wird Ammoniak (Nesslers Reagens) und Pyridin entwickelt; letzteres ist in diesem Falle durch den eigentümlichen Geruch leicht nachweisbar.

0.12090 g Sbst.: 0.05776 g Pt. — 0.08896 g Sbst.: 5.6 ccm N (16°, 762.5 mm). — 0.18394 g Sbst.: 0.10221 g CO_2, 0.03684 g H_2O.

$[Pt(Cl)(SO_3H)(NH_3)(NC_5H_5)]$. Ber. Pt 47.80, N 6.89, C 14.72, H 2.23.
Gef. » 47.78, » 7.31, » 15.15, » 2.24.

Hieraus ergibt sich die Struktur der Verbindung als Platosemipyridinamminchlorosulfit, in welchem das zentrale Platinatom mit vier verschiedenen Radikalen verbunden erscheint. Die Strukturformel

$$(Cl)(C_5H_5N)(NH_3)Pt.SO_3H$$

scheint jedoch allen Tatsachen nach am besten die Eigenschaften dieser Verbindung wiederzugeben, da das Schwefelatom hier wie auch bei einigen komplexen Platosulfiden und Seleniden außerordentlich fest gebunden ist[1]).

Krystallographisch wurde diese Verbindung durch A. E. Fersmann untersucht. Der genannte Forscher teilte uns die Ergebnisse dieser Untersuchung freundlichst mit[2]).

»Die Substanz krystallisiert prachtvoll aus wäßrigen Lösungen in großen Polyedern. Die Krystalle gehören zur Holoedrie des monoklinen Systems.

---

[1]) Eine quantitative Schwefelbestimmung ist hier nach der üblichen Methode nicht möglich. Die entsprechenden Versuche sind im Gange. Wir beabsichtigen, dieses Studium auch auf einige andere komplexe Platosulfite bezw. Chlorosulfite u. dgl. auszudehnen.

[2]) Es ist uns eine angenehme Pflicht, Hrn. A. E. Fersmann unseren besten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

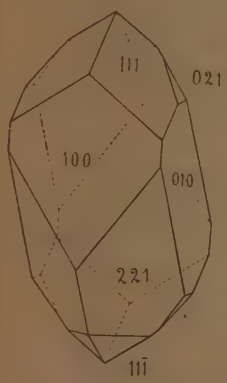
wobei die Ätzfiguren, die mit Hilfe von Chloroform hervorgerufen wurden, diese Schlußfolgerung vollkommen bestätigen.

Die normale Stellung führte zu folgenden Achsenverhältnissen:

$$0.966 : 1 : 0.712. \quad \beta = 91^{0}\,43'.$$

Die Kombinationen sind:

$$\{100\}\ \{010\}\ \{001\}\ \{101\}\ \{111\}\ \{\bar{1}11\}\ \{021\}\ \{\bar{2}21\}.$$



Die wichtigste Form ist in der gewöhnlichen Kombination auf beistehender Zeichnung angegeben.

Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}. Die Ebene der optischen Achsen ist zur Symmetrieebene ⊥.

Die ausführliche krystallographische Beschreibung dieser Verbindung wird in den Berichten der St. Petersburger Akademie der Wissenschaften erscheinen.«

Bei der Krystallisation der Chlorosulfonsäure aus der Mutterlauge scheidet sie sich nicht selten in gelbgefärbten, aber durchsichtigen Krystallen aus; manchmal werden auch gelbe Krystalle von einem anderen Habitus ausgeschieden.

Die nähere Prüfung dieser gelben Substanz ergab, daß dieselbe mit A (siehe oben) identisch ist; von der Chlorosulfonsäure läßt sie sich leicht infolge ihrer bedeutend größeren Löslichkeit in Chloroform trennen.

Es ist somit für die Reindarstellung des Platosemipyridinamminchlorids zu empfehlen, die Mutterlauge des *cis*-Platopyridinamminchlorids (III) nach dem Behandeln mit Schwefligsäure auf dem Wasserbade vorsichtig zur Trockne einzudampfen und die rückständige Masse zwecks Entfernung der gelben Substanz A mit kochendem Chloroform zu behandeln.

Dann geht A in Lösung über, während das Platosemipyridinamminchlorosulfit in Form einer farblosen Masse als Rückstand bleibt; letzterer ist einmal aus Wasser umzukrystallisieren.

Man kann natürlich die eben erwähnte, mit Schwefligsäure behandelte Mutterlauge der Extraktion mit Chloroform direkt unterwerfen.

Substanz A. Die Substanz A läßt sich leicht aus Chloroform in Form glänzender, intensiv gelbgefärbter Prismen erhalten. Sie ist in heißem Wasser leicht, in kaltem dagegen schwerer löslich. Der Gehalt an Platin und Stickstoff ist derselbe wie bei Platosemipyridinamminchlorosulfonsäure, weshalb wir diese beiden Verbindungen an-

fangs als zwei Isomere betrachteten. Die Substanz A enthält aber keinen Schwefel.

Die Analyse ergab:

I. 0.0947 g Sbst.: 0.0450 g Pt. — II. 0.1870 g Sbst.: 0.1854 g CO_2, 0.0482 g H_2O. — III. 0.1565 g Sbst.: 9.0 ccm N (15°, 759 mm).

$PtClNH_3NC_5H_5$.	Ber.	Pt 53.86,	N 7.75,	C 16.57,	H 2.22.
$PtCl_2(NC_5H_5)_2$.	»	» 46.00,	» 6.62,	» 28.30,	» 2.37.
	Gef.	» 47.52,	» 6.67,	» 27.04,	» 2,88.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Moskau, 1910.

---

443. Iwan Ostromisslensky und Alexander Pamfilow: Über den Mechanismus der Indigo-Bildung aus Anthranilsäure und mehrwertigen Alkoholen. Eine neue Indigo-Synthese.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Kaiserl. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1910.)

Beim Zusammenbringen von Anthranilsäure und Glycerin (bezw. Acrolein, Epichlorhydrin, Cellulose und vielen anderen mehrwertigen Alkoholen) mit Ätzkali verläuft die Synthese des Indigos offenbar unter Bildung einer der folgenden Zwischenstufen:

$$\text{I.}\quad C_6H_4\begin{cases}NH.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)\\CO_2H\end{cases}$$

$$\text{oder:}\quad \text{II.}\quad C_6H_4\begin{cases}N:CH.CH:CH_2\\CO_2H\end{cases}\quad \text{(aus Acrolein) oder dergl.}$$

Diese unter den gegebenen Bedingungen nicht existenzfähigen Stoffe werden nun durch Kalischmelze bei ca. 300° zu der beständigen Phenylglycin-*o*-carbonsäure, die bekanntlich aus der Schmelze leicht zu isolieren ist, oxydiert. Die letztere Säure liefert nun bei weiterem Erhitzen mit Kali in bekannter Weise Indigo:

$$C_6H_4\begin{cases}NH.CH_2.COOH\\COOH\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}NH\\CO\end{cases}>CH_2 \rightarrow \text{Indigo.}$$

Es geht hier also die Oxydation der Alkoholgruppe .CH(OH).CH_2(OH) und dergl. zu Carboxyl glatt vor sich, ohne daß dabei eine weitergehende Zersetzung der reagierenden Komponente eintritt[1])[2]).

---

[1]) Die oxydierende Wirkung der Ätzalkalien bei hoher Temperatur ist bis jetzt sehr wenig studiert worden; sie ist vielleicht auf Dissoziation der stets anwesenden Wassermoleküle zurückzuführen. (Vergl. weiter unten Fußnote 2.)

[2]) Bei Oxydation der Verbindung II (siehe oben) erfolgt wahrscheinlich gleichzeitig auch die Reduktion der Gruppe .N:CH. zu .NH.CH_2. ; so geht

Hieraus geht hervor, daß, wenn irgend eine Carbonsäure beim Schmelzen mit Ätzalkalien Indigo liefert, auch der entsprechende Alkohol beim Behandeln mit Ätzalkalien zur Indigobildung befähigt sein wird. Auf diese Weise sind wir zu dem Schlusse gekommen, daß Verbindungen, wie

$$o\text{-}C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ CH_2(OH) \end{matrix}; \; C_6H_5.NH.CH_2.CH_2(OH); \; C_6H_5.NH.CH < \begin{matrix} CH_2(OH) \\ CH_2(OH) \end{matrix}$$

und manche andere als Ausgangsmaterial für Indigosynthesen unter geeigneten Bedingungen benutzt werden können, weil die entsprechenden Carbonsäuren, wie $o\text{-}C_6H_4(NH_2)(COOH)$; $C_6H_5.NH.CH_2.COOH$ usw. in der Alkalischmelze leicht Indigo liefern.

Das Experiment bestätigte diese Schlußfolgerung, und zwar gelang es uns, aus *o*-Amido-benzylalkohol und Glycerin beim Zusammenschmelzen mit Alkali Indigoblau glatt darzustellen:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ CH_2(OH) \end{matrix} \rightarrow o\text{-}C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ COOH \end{matrix}$$
$$+ CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH) \longrightarrow \text{Indigo.}$$

Experimenteller Teil.

Der *o*-Amidobenzylalkohol wurde nach Gabriel-Posner[1]) aus *o*-Nitrobenzylalkohol durch Reduktion mit Zink und Salzsäure hergestellt. Nach mehrmaliger Krystallisation aus heißem Benzol (unter Benutzung von Tierkohle) schmolz die Substanz bei 33°.

Das Ätzkali wurde durch Glühen in einem Eisentiegel möglichst entwässert und pulverisiert.

Ein Gemisch von 1 g fein gepulvertem *o*-Amidobenzylalkohol, 4 g entwässertem Kali und 3 g Glycerin vom spez. Gewicht 1.26 (Kahlbaumsches Präparat) wurde in einem langhalsigen Kolben — nach Verjagen der Luft mit einem Stickstoffstrom — bei ununterbrochenem Durchleiten von Stickstoff in ein Bad von 280—300° (Rosesches Metall) eingetaucht. Die Masse schäumt sofort und bläht sich auf. In 4 Minuten ist die Reaktion beendet. Die erhaltene orange-bräunlich gefärbte Masse behandelt man nach dem Abkühlen im Stickstoffstrome mit Wasser. Es scheiden sich sofort die blauen, an der Oberfläche der Lösung kupferbronzeglänzenden Flocken des Indigos in reichlicher Menge aus. Diese Ausscheidung wird durch einen Luftstrom beschleunigt.

Die Identität der erhaltenen und gereinigten Substanz mit dem blauen Indigo wurde wie üblich auf optischem Wege bewiesen.

z. B. die Oxydation des Glykols zu Oxalsäure, beim Zusammenschmelzen mit Ätznatron, unter gleichzeitiger Entwicklung von freiem Wasserstoff vor sich. (Ann. d. Chem. **335**, 310 [1904]; vergl. auch Fußnote 1.)

[1]) Diese Berichte **27**, 3509 [1894].

Bei mehrmals wiederholtem Versuche ergab sich, daß Indigo sich aus *o*-Aminobenzylalkohol und Glycerin unter den gegebenen Bedingungen schon in 2 Minuten reichlich bildet; die Reaktion darf somit zu einem Vorlesungsversuche empfohlen werden.

Werden die Dämpfe, die sich bei der Reaktion in unbedeutender Menge entwickeln, durch einen Kühler verdichtet und gesammelt, so erhält man ein durchsichtiges, wasserhaltiges Destillat von eigentümlichem, ammoniakalischem Geruch, aus welchem sich bei längerem Stehen eine krystallinische Substanz ausscheidet. Dieselbe schmolz, auf einem Tonteller direkt ohne Umkrystallisation gepreßt und in vacuo getrocknet, bei 79—80°; sie erwies sich als identisch mit dem ursprünglichen Amidobenzylalkohol.

Im Kühlrohr wurden auch ein Paar Tropfen eines gelblich gefärbten, leicht beweglichen Öles von eigenartigem Geruch gefunden, das sich mit Wasser nicht mischte.

o-Amidobenzylalkohol siedet bei 270—280°. Es ist also zu erwarten, daß beim Erhitzen dieser Substanz mit Glycerin und Kali bis 300° die Ausbeute an blauem Indigo bedeutend erhöht wird, wenn der Prozeß mit einem Rückflußkühler, oder besser in einem Autoklaven unter Umrühren ausgeführt wird.

Die von uns unter denselben Bedingungen aus Anthranilsäure und Glycerin parallel ausgeführte Darstellung von Indigo ergab, daß hier zur Reaktionsvollendung wenigstens eine halbe Stunde notwendig ist; merkwürdigerweise ist auch die Ausbeute in diesem letzteren Falle weniger günstig.

Moskau, 1910.

---

444. Otto Hauser: Über das basische Thoriumsulfat.

(Eingegangen am 5. Oktober 1910.)

In den Compt. rend. **1910**, 24 findet sich eine Abhandlung von Barre, welche die basischen Salze des Thoriumsulfats betrifft und sich gegen die Darstellung wendet, die Demarçay[1]) von diesem Gegenstand gegeben hat. Barre findet, daß das von Demarçay angegebene Salz $3Th(SO_4)_2, 2H_2O.ThO(SO_4), 2H_2O$ unter den von diesem Autor festgesetzten Bedingungen nicht als chemisches Individuum existiert, daß es vielmehr als ein Gemisch der Salze $Th(SO_4)_2, 2H_2O$ und $ThO(SO_4), 2H_2O$ angesehen werden muß. Nun habe auch ich schon vor längerer Zeit[2]) — und das scheint Hrn. Barre unbekannt geblieben zu sein — in Gemeinschaft mit F. Wirth durch eine ausführliche Versuchsreihe einwandsfrei nachgewiesen, daß man nach der Arbeitsweise Demarçays zu keinem einheitlichen Produkt gelangen

---

[1]) Compt. rend. **96**, 728 [1860].

[2]) Ztschr. f. anorgan. Chem. **60**, 242.

kann und daß die erhaltenen Niederschläge lediglich mechanische Gemenge von Hydraten des neutralen Thorsulfats und des basischen Salzes $ThO(SO_4)$ sind. Insoweit befinden sich also unsere Resultate in bester Übereinstimmung. Um indes keine Mißverständnisse über die verschiedenen Angaben von Barre und von uns betreffend den Wassergehalt des Hydrates von $ThO(SO_4)$ aufkommen zu lassen, mögen kurz noch folgende Bemerkungen angeschlossen werden. Barre sowohl als wir haben bemerkt, daß die Umwandlung des neutralen Thorsulfats in das basische Salz nur sehr langsam verläuft, so daß man sehr leicht Gemische des Hydrolysenprodukts und des neutralen Salzes erhält, welchem Irrtum ja, wie erwähnt, Demarçay zum Opfer gefallen ist. Um das zu vermeiden, haben wir die Versuchstemperatur wesentlich höher gewählt und konstatiert, daß die Umwandlung über 125° verhältnismäßig rasch verläuft, und daß zwischen dieser Temperatur und 180° das Hydrat $ThO(SO_4), H_2O$ stabil ist. Da es uns damals behufs eines Vergleichs des basischen Sulfats des Thoriums mit den basischen Sulfaten anderer vierwertiger Erden lediglich auf das Verhältnis Thorerde : Schwefelsäure in ihm ankam, sind wir auf die Existenz möglicher anderer Hydrate desselben nicht weiter eingegangen, sondern haben uns mit der Feststellung begnügt, daß man glatt die reine Verbindung $ThO(SO_4)$, H_2O erhält, wenn eine Lösung von Thorsulfat-Anhydrid in Wasser im Verhältnis von ungefähr 1 : 140 während einiger Stunden im Einschmelzrohr auf ca. 160° erhitzt wird. Indes geht auch aus den von uns früher mitgeteilten Versuchen, soweit sie sich auf niedrigere Temperaturen beziehen, hervor, daß in der Umgebung von 100° ein Hydrat $ThO(SO_4), 2H_2O$ erhalten wird. Nur sind wir damals wegen zu kurzer Versuchsdauer nicht zu einheitlichen Produkten gelangt; so fanden wir in einem Fall:

$ThO(SO_4), 2H_2O$. Ber. ThO_2 69.51, SO_3[1]) 21.02, H_2O 9.46.
Gef. » 69.60, » 22.80, » 7.50.

Bei einer Wiederholung der Versuche habe ich eine Lösung neutralen Thorsulfats in den angegebenen Konzentrationsverhältnissen bei 100° während 30 Stunden im Ölbad geschüttelt. Der gebildete Niederschlag wurde nach dem Öffnen des noch heißen Einschmelzrohres sofort abfiltriert und zunächst einige Male mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen und lufttrocken analysiert. Es ergaben sich die Zahlen:

$ThO(SO_4), 2H_2O$. Ber. ThO_2 69.51, SO_4 21.02, H_2O 9.46.
Gef. » 69.80, » 21.21. » 8.99.

[1]) Durch einen Druckfehler steht im Original SO_4.

Also sind die Angaben Barres über den Wassergehalt des bei 100° stabilen Salzes vollkommen richtig.

Faßt man unsere und Barres Resultate zusammen, so ergibt sich daraus, daß durch die Hydrolyse von Thoriumsulfatlösungen mäßiger Verdünnung Hydrate des basischen Salzes $ThO(SO_4)$ entstehen, die je nach der Versuchstemperatur ein oder zwei Moleküle Wasser auf ein Molekül $ThO(SO_4)$ enthalten. Daß bei der Hydrolyse sehr verdünnter Lösungen die Zersetzung bis zum Hydroxyd gehen kann, haben wir schon früher gezeigt.

Berlin, Anorgan.-chem. Institut der Techn. Hochschule.

445. Julius Schmidt: Bemerkungen zu meinen Arbeiten in der Fluorenreihe.

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Als ich vor kurzem gelegentlich einer mit H. Wagner ausgeführten Untersuchung[1]) zum ersten Male den von Graebe entdeckten, roten Kohlenwasserstoff Di-biphenylen-äthen, $(C_6H_4)_2C:C(C_6H_4)_2$, in Händen hatte, schöpfte ich Verdacht, daß die rote Farbe der von Stützel und mir[2]) als »Fluorenäther« beschriebenen Verbindung auf eine Beimischung an diesem Kohlenwasserstoff zurückzuführen sein könnte. Sogleich wurde eine diesbezügliche Prüfung durchgeführt.

Es gelang mir tatsächlich — nachdem ich nunmehr mit den Eigenschaften des Dibiphenylenätheus vertraut war — aus dem Rest des von der früheren Untersuchung herrührenden Präparates durch Waschen mit Benzol geringe Mengen des roten Kohlenwasserstoffs zu isolieren und den fast farblosen Hauptbestandteil mit dem von Graebe und Stindt[3]) entdeckten Dibiphenylen-äthenoxyd (I) zu identifizieren. Aus dem letzten Heft der »Berichte« (S. 2488) ersehe ich nun, daß mich H. A. Kliegl in der Absicht, die früheren Angaben richtig zu stellen, überholt hat. Ich möchte deshalb nur noch Folgendes darüber bemerken:

I. $(C_6H_4)_2\overline{C-O-C}(C_6H_4)_2$. II. $(C_6H_4)_2CH-O-HC(C_6H_4)_2$.

Ursprünglich hielt ich das bei der Reduktion von Fluorenonoxim mit Zinn- und Salzsäure entstehende Endprodukt für die Substanz I, als die es sich jetzt entpuppt hat. Aber ein Druckfehler, der sich im Referat[4]) der

[1]) Diese Berichte **43**, 1796 [1910]. [2]) Ann. d. Chem. **370**, 2 [1909].
[3]) Ann. d. Chem. **291**, 5 [1896].
[4]) Diese Berichte **29**, Ref. 497 [1896].

Abhandlung von Graebe und Stindt findet, ließ mich diese Annahme aufgeben. Daselbst ist nämlich der Schmelzpunkt zu 285° statt 258° angeführt. Da unser rotes Präparat bei 254—255° schmolz, glaubte ich, daß die Verbindung I nicht weiter in Frage käme, und wurde durch die analytischen Ergebnisse, die auch auf den um 2H-Atome ärmeren Fluorenäther (II) paßten, sowie durch die Indifferenz der Substanz gegen Reagenzien auf die Gruppen (:C:O) und (OH) zu der falschen Annahme gedrängt, daß es sich hier um Fluorenäther handeln müsse.

Sodann sei noch hinzugefügt, daß das von Wagner und mir (loc. cit.) als neu angeführte 9.9-Dichlor-fluoren bereits von Ida Smedley beschrieben worden ist[1]), worauf mich die Autorin freundlichst aufmerksam gemacht hat. Die genaue Vorschrift zur Darstellung des Präparates, die wir loc. cit. veröffentlicht haben, war aber nicht unnötig.

[1]) Ida Smedley, Journ. Chem. Soc. 87, 1249 [1905].

Berichtigungen.

Jahrg. 43, Heft 5, S. 815 u. 819 müssen am Kopf der Tabellen unter M_D die Worte »gef.« und »ber.« vertauscht werden.

» 43, » 5, » 817, unter Zimtaldehyd

lies:	40.03	44.08	+ 4.15	+ 3.14
statt:	41.03	45.21	+ 4.18	+ 3.17

Buchdruckerei A. W. Schade in Berlin N., Schulzendorfer Straße 26.